UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JONES LEITE SOARES

**Ortossilicatos: Uma Nova Proposta Para a Cinética de
Formação de Sr_2SiO_4 em Estado Sólido e Uma Comparação
de Rotas de Síntese de Zn_2SiO_4 Dopado com Mn^{2+}**

Versão corrigida da Tese defendida
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
15/07/2016

JONES LEITE SOARES

**Ortossilicatos: Uma Nova Proposta Para a Cinética de
Formação de Sr_2SiO_4 em Estado Sólido e Uma Comparação
de Rotas de Síntese de Zn_2SiO_4 Dopado com Mn^{2+}**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Soares, Jones Leite

S676o Ortossilicatos: uma nova proposta para a cinética de formação
de Sr_2SiO_4 em estado sólido e uma comparação de rotas de síntese
 Zn_2SiO_4 dopado com Mn^{2+} / Jones Leite Soares. -- São Paulo,
2016.
185p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Vich, Flávio Maron

1. Cinética de reação : Química inorgânica 2. Espectroscopia
I. T. II. Vich, Flávio Maron, orientador.

546.12 CDD

Esta página foi intencionalmente deixada em branco.

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Flavio Maron Vichi, pela orientação e apoio durante a realização desse Doutorado.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto Brito e ao Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues por ter me recebido no Laboratório de Foto e Eletroluminescência de Terras Raras e também pelas discussões.

Ao Prof. Dr. Atualpa Albert Carmo Braga pela discussão e atenção em espectroscopia.

A Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria pelas críticas e por ter me recebido no Laboratório de Espectroscopia Molecular.

Ao Prof. Dr. Thiago Carita pelo companheirismo e presteza.

Ao Prof. Dr. José Salvador Barone (*in memoriam*) pelas caracterizações por Espectrometria de Absorção Atômica pela Empresa Puriquima, Laboratório de Análises Químicas e Ambientais.

Ao técnico Dr. Ricardo Alexandre Couto pelas análises termogravimétricas.

Ao estimável Welber Neves, que me auxiliou no tratamento matemático do meu Doutorado e com quem aprendi muito. Sua ajuda foi fundamental para a realização desse trabalho.

Aos colegas de laboratório e Instituto Marina Leite, Daniel Nopper, Jéssica Valença e Henrique pela ajuda e companheirismo.

Aos colegas Leonnam Merizio, Ian Machado e Ivan G. Nunes da Silva pelo auxílio no manuseio do fluorímetro no laboratório do Prof. Hermi e ao colega Claudio Mendes quem me auxiliou no manuseio do espectrômetro de infravermelho, ao Paulinho que auxiliou nas necessidades técnicas.

A minha família e amigos, principalmente minha esposa Gilza Roberta que pacientemente me compreendeu nos momentos difíceis do meu Doutorado e também a minha mãe. Poucas palavras não são suficientes para expressar meus sentimentos de gratidão e afeto por essas duas grandes guerreiras.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado e a FAPESP pelo apoio financeiro concedido ao laboratório.

“A Natureza está escrita em linguagem matemática”.

Galileu Galilei

RESUMO

Soares, J.L. **Ortossilicatos: Uma Nova Proposta Para a Cinética de Formação de Sr_2SiO_4 em Estado Sólido e Uma Comparação de Rotas de Síntese de Zn_2SiO_4 Dopado com Mn^{2+}** . 2016. 184p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A presente tese tem por objetivo desenvolver um novo modelo cinético de reações em estado sólido a partir da formação do silicato Sr_2SiO_4 e o estudo fotoluminescente do silicato Zn_2SiO_4 dopado com Mn^{2+} . As sínteses do silicato Sr_2SiO_4 foram conduzidas a partir das reações em estado sólido entre SrCO_3 e três sílicas com diferentes tamanhos médios de partículas, dado em milímetros: 0,035-0,070 mm; 0,05-0,200 mm e 0,063-0,200 mm. Os resultados obtidos por difratometria de raios x indicam que, a reação entre SrCO_3 e a sílica 0,05-0,200 mm há a formação da fase ortorrômbica do silicato Sr_2SiO_4 , enquanto que a reação entre SrCO_3 e as outras sílicas indicam a formação da fase monoclinica do mesmo silicato. Neste estudo foi desenvolvida uma nova proposta cinética das reações em estado sólido a partir do avanço quantitativo das reações. O avanço quantitativo das reações foi determinado a partir da perda de massa que é devido a produção de CO_2 na reação. A constante cinética de reação foi definida a partir da razão entre o número de partículas de silicato formado e o número de partículas total da mistura reagente. A relação entre as constantes cinéticas e as respectivas temperaturas de síntese seguem o padrão linear de Arrhenius.

Na segunda parte, reporta-se a síntese do silicato Zn_2SiO_4 dopado com Mn^{2+} por dois métodos: o método da reação em estado sólido e o método da precipitação, com e sem uma etapa de tratamento hidrotérmico antes da calcinação, com o objetivo de caracterizar e estudar as propriedades fotoluminescentes em função do método de síntese. Estudos por difratometria de raios x indicam que a dopagem em grandes concentrações ocasiona modificação estrutural. A espectroscopia no infravermelho indica alterações nos modos vibracionais das ligações em função da dopagem. Observou-se que o percentual de dopagem após as sínteses são diferentes do percentual de dopagem inicial e as razões são discutidas. Os resultados de espectroscopia fotoluminescente indicam que o grau de covalência das ligações entre Mn^{2+} e a matriz silicato é maior no caso do precipitado calcinado e ainda maior no caso do precipitado submetido a tratamento hidrotérmico antes da calcinação em relação aos silicatos obtidos por reações em estado sólido. Observou-se também que a diminuição da intensidade de emissão está associada ao aumento no grau de covalência das ligações entre o íon Mn^{2+} e a matriz.

Palavras-chave: estado sólido, silicatos, cinética, espectroscopia, rotas sintéticas, fotoluminescência.

ABSTRACT

Soares, J. L. **Orthosilicates: A New Proposal for Solid State Kinetics of Sr_2SiO_4 Formation and a Comparison Synthesis Routes of Mn^{2+} -Doped Zn_2SiO_4 .** 2016. 184p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present thesis aims develop a new kinetic model of solid state reactions from the formation of strontium silicate, Sr_2SiO_4 , and the photoluminescent study of Mn^{2+} doped zinc orthosilicate, Zn_2SiO_4 . Synthesis of Sr_2SiO_4 was conducted from the solid state reactions between SrCO_3 and three silicas with different average particle sizes given in millimeters: 0.035-0.070 mm; 0.05-0.200 mm and 0.063-0.200 mm. The results obtained by x-ray diffraction indicate that the reaction between SrCO_3 and silica 0.05-0.200 mm is the formation of the orthorhombic phase of Sr_2SiO_4 , whereas the reaction between SrCO_3 and the other silicas indicates the formation of the monoclinic phase of the same silicate. In this study a new kinetic proposal of solid state reactions was developed from the quantitative progression of reactions. The quantitative progress of the reactions was determined from the loss of mass that is due to the production of CO_2 in the reaction. The kinetic constant of reactions was defined from the ratio of the number of silicate particles formed to the total particle number of the reaction mixture. The relationship between the kinetic constants and the respective synthesis temperatures does follow the linear pattern of Arrhenius.

In the second part, the synthesis of Zn_2SiO_4 doped with Mn^{2+} is reported by two methods: the solid state reaction method and the precipitation method, with and without a hydrothermal treatment step before calcination, with the objective of characterizing and to study the photoluminescent properties as a function of the synthesis method. Studies by x-ray diffraction indicate that doping at high concentrations causes structural modification. Infrared spectroscopy indicates changes in the vibrational modes of the bonds as a function of doping. It has been observed that the percentage doping after the syntheses are different from the initial percentage doping and the reasons are discussed. The results of photoluminescent spectroscopy indicate that the degree of covalence of the bonds between Mn^{2+} and the silicate matrix is higher in the case of the calcined precipitate and even higher in the case of the precipitate submitted to hydrothermal treatment before calcination in relation to the silicates obtained by solid state reactions. It was also observed that the decrease in the emission intensity is associated to the increase in the degree of covalence of the bonds between the Mn^{2+} ion and the matrix.

Keywords: solid state, silicates, kinetics, spectroscopy, synthetic routes, photoluminescence.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A , B e C : parâmetros eletrostáticos de repulsão de Racah

A : diferença entre o platô superior e inferior da curva sigmoide do tempo

a : grau de inclinação da curva sigmoide do tempo

a_0 : constante adimensional da curva sigmoide do tempo

A_1 : valor do grau de avanço relativo no platô inferior da curva sigmoide do tempo

B : diferença entre o platô superior e inferior da curva sigmoide da temperatura

b : grau de inclinação da curva sigmoide da temperatura

b_0 : constante adimensional da curva sigmoide da temperatura

B_1 : valor do grau de avanço relativo no platô inferior da curva sigmoide da temperatura

$\text{Cu (K}_\alpha\text{)}$: nível de energia dos raios x emitidos pelo cobre cujo comprimento de onda é a média dos comprimentos de onda das radiações $\text{K}_{\alpha 1}$ e $\text{K}_{\alpha 2}$ monocromáticos

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DTA: Differential thermal analysis

DTG: Derivative thermogravimetric

E_a : energia de ativação

FT-IR: Fourier Transform Infrared

$f(T)$: raiz quadrada do grau de avanço relativo em função da temperatura

$f(t)$: raiz quadrada do grau de avanço relativo em função do tempo

J : momento angular total

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

k : constante cinética

k_0 : constante cinética de formação em termos do número total de partículas

k_1 : constante cinética de formação em termos do número de partículas do produto

L : momento angular total orbital

M_L : multiplicidade do momento angular orbital total

M_{Mn} : massa molar do manganês

M_{Zn} : massa molar do zinco

N : número de partículas de produto formado

n : número de variáveis independentes

n : ordem de derivação no polinômio de Taylor

N_{total} : número total de partículas que compõe o sistema

pm: picômetro

$P_{\text{Mn}}\%$: percentual em massa de manganês

$P_{\text{Zn}}\%$: percentual em massa de zinco

R : constante dos gases

R^2 : coeficiente de determinação

T : temperatura

TEOS: tetraetil ortossilicato

t : tempo

TGA: thermogravimetric analysis

U.a.: unidades arbitrárias

w : relação C/B

x : percentual em mol de íons zinco substituídos por íons manganês

X_n : coeficientes de entalpia

α : energia de polarização

Γ : fluxo térmico de reação

λ : comprimento de onda

θ : ângulo de difração

ξ_{rel} : grau de avanço relativo

$\xi(T, t)$: grau de avanço relativo em função de temperatura e tempo

ϕ : taxa de aquecimento

χ^2 : chi-quadrado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tetraedro (SiO_4) e octaedro (SiO_6) e suas dimensões médias	24
Figura 2. Estruturas (a) ortorrômbica e (b) monoclinica do silicato Sr_2SiO_4 . Em vermelho são representados os átomos de oxigênio e em verde os átomos de estrôncio.....	25
Figura 3. Estruturas trigonal do silicato Zn_2SiO_4 . Em azul estão representados os tetraedros de zinco e em vermelho os átomos de oxigênio	26
Figura 4. Exemplo de diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^5 com $C/B = 4,477$	39
Figura 5. Difrátogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 e α' - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393 e JCPDS 39-1256, respectivamente.....	61
Figura 6. Micrografias das amostras do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm aquecidos (a) a 675°C , (b) 800°C e (c) 875°C	63
Figura 7. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm ...	64
Figura 8. Difrátogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 , α' - Sr_2SiO_4 e β - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393, JCPDS 39-1256 e JCPDS 01-076-1630, respectivamente.	66
Figura 9. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,063-0,200 mm .	67
Figura 10. Difrátogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 , α' - Sr_2SiO_4 e β - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393, JCPDS 39-1256 e JCPDS 01-076-1630, respectivamente.	70
Figura 11. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,035-0,070 mm	72
Figura 12. Difrátogramas dos sistemas aquecidos a 1000°C por 225 minutos em 2θ entre 10 e 26° : (a) SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (b) SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm; (c) β - Sr_2SiO_4 JCPDS 01-076-1630.	74
Figura 13. Difrátogramas dos sistemas aquecidos a 1000°C por 225 minutos em 2θ entre 33 e 52° : (a) SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (b) SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm; (c) β - Sr_2SiO_4 JCPDS 01-076-1630.	75

Figura 14. Difrátogramas dos silicatos calcinados a 1100°C por 6h. (a) SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,05-0,200 mm; (b) SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,063-0,200 mm; (c) SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,035-0,070 mm; (d) β-Sr ₂ SiO ₄ JCPDS 01-076-1630.....	78
Figura 15. Raiz quadrada do grau de avanço: (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o sistema SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,05-0,200 mm; (c) em função do tempo e (d) em função da temperatura para o sistema SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,063-0,200 mm; (e) em função do tempo e (f) em função da temperatura para o sistema SrCO ₃ mais SiO ₂ 0,05-0,200 mm. São dados os coeficientes de determinação (R ²) e as distribuições de chi-quadrado (χ ²) para cada curva.....	83
Figura 16. Relação entre as derivadas de segunda ordem das funções que definem a equação do grau de avanço relativo	96
Figura 17. Velocidades de reação em função do tempo.	97
Figura 18. Ajuste de ln(k) em função de 1/T para a formação do Sr ₂ SiO ₄	104
Figura 19. Ajuste da constante cinética em função de 1/T para a formação do Sr ₂ SiO ₄	109
Figura 20. Ajuste de ln(k) em função de 1/T para a formação do Sr ₂ SiO ₄ a partir do polinômio de Taylor	110
Figura 21. Difrátogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês sintetizados por reações em estado sólido.	119
Figura 22. Espectros no infravermelho dos silicatos de zinco obtidos por meio de reações em estado sólido dopados com Mn.	121
Figura 23. Difrátogramas dos silicatos dopados com Mn obtidos por reações de precipitação e sem posterior tratamento térmico.....	125
Figura 24. Análise térmica dos silicatos precipitados amorfos dopados com Mn....	126
Figura 25. Estruturas dos íons zinco e manganês em solução aquosa.	128
Figura 26. Espectros de infravermelho dos silicatos precipitados dopados com Mn sem tratamento térmico.....	130
Figura 27. Difrátogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês submetidos a tratamento hidrotérmico após reação de precipitação.....	134
Figura 28. Espectros de infravermelho dos silicatos dopados com Mn precipitados e submetidos a tratamento hidrotérmico	136
Figura 29. Difrátogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês calcinados e reduzidos em atmosfera H ₂ a partir dos silicatos obtidos por reação de precipitação.	140

Figura 30. Espectros no infravermelho de silicatos dopados com Mn calcinados a partir dos silicatos precipitados	142
Figura 31. Percentual de manganês determinado por espectrometria de absorção atômica <i>versus</i> percentual teórico de manganês.	145
Figura 32. Difrátogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês calcinados e reduzidos em atmosfera H_2 após tratamento hidrotérmico.....	146
Figura 33. Espectros no infravermelho dos silicatos dopados com Mn calcinados da hemimorfita.....	148
Figura 34. Espectros de emissão a temperatura ambiente da willemita dopada com manganês (a) sintetizada por reações em estado sólido, (b) calcinada a partir dos silicatos amorfos e (c) sintetizada a partir da hemimorfita.....	154
Figura 35. Intensidade de emissão em função do percentual de dopagem de acordo com o método de síntese	155
Figura 36. Espectros de excitação a temperatura ambiente da willemita dopada com manganês (a) sintetizada por reações em estado sólido, (b) calcinada a partir dos silicatos amorfos e (c) sintetizada a partir da hemimorfita.....	157
Figura 37. Soluções para C/B obtidas a partir da resolução da expressão de terceiro grau em w	161
Figura 38. Variação do parâmetro B em função da dopagem para cada método de síntese aplicado.	163

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Fluxograma do estudo cinético de formação do Sr_2SiO_4 a partir da mistura SrCO_3 mais SiO_2	43
Esquema 2. Fluxograma do estudo do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ por cooperação entre métodos de síntese	43
Esquema 3. Silicato precipitado. Os círculos em azul representam os átomos de silício, em vermelho os átomos de oxigênio, em branco os átomos de hidrogênio e em verde os átomos de zinco ou manganês	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massas (em gramas) dos reagentes para obtenção do $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ para reações em estado sólido.....	47
Tabela 2. Relação entre as quantidades de Zn(II) em volume e de Mn(II) em massa para dopagem pela reação de precipitação	49
Tabela 3. Massa dos reagentes calcinados para a mistura $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,05-0,200 mm	60
Tabela 4. Massa dos reagentes calcinados para a mistura $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,063-0,200 mm	65
Tabela 5. Massa dos reagentes calcinados para a mistura $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,035-0,070 mm	69
Tabela 6. Grau de avanço relativo corrigido para as reações entre SrCO_3 e SiO_2 com diferentes tamanhos de partículas	81
Tabela 7. Parâmetros de ajuste das curvas do tipo sigmoide	85
Tabela 8. Parâmetros de ajuste da função do grau de avanço relativo em relação a tempo e temperatura na equação (17).....	86
Tabela 9. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,05-0,200 mm.....	87
Tabela 10. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,063-0,200 mm.....	89
Tabela 11. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,035-0,070 mm.....	91
Tabela 12. Constantes cinéticas das reações entre SrCO_3 e SiO_2	103
Tabela 13. Comparação entre constantes cinéticas.....	104
Tabela 14. Constantes cinéticas das reações entre SrCO_3 e SiO_2 a partir do polinômio de Taylor.....	108
Tabela 15. pH da solução resultante das reações de precipitação	114
Tabela 16. Concentração de manganês em amostras de silicatos de zinco obtidos por reações em estado sólido	115
Tabela 17. Determinação da perda de zinco a partir da reação em estado sólido entre ZnO , SiO_2 e MnCO_3 após a primeira calcinação.....	117
Tabela 18. Determinação da perda de zinco a partir do produto calcinado sob atmosfera de H_2/N_2	118

Tabela 19. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados por meio das reações em estado sólido.	122
Tabela 20. Concentração de manganês em amostras do silicato precipitado sem tratamento térmico.	124
Tabela 21. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados por meio das reações de precipitação sem tratamento térmico	131
Tabela 22. Concentração de manganês em amostras de silicato precipitado que foram submetidos a tratamento hidrotérmico	133
Tabela 23. Atribuição tentativa das bandas de absorção para a hemimorfita	137
Tabela 24. Concentração de manganês em amostras de silicato calcinado a partir dos silicatos precipitados.....	138
Tabela 25. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco calcinados a partir dos silicatos obtidos por reação de precipitação	143
Tabela 26. Concentração de manganês em amostras de silicatos calcinados a partir da hemimorfita.....	144
Tabela 27. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados a partir da hemimorfita.....	149
Tabela 28. Comprimentos de onda associados às transições do íon Mn^{2+} na matriz Zn_2SiO_4 a partir dos espectros de excitação	158
Tabela 29. Relação C/B em relação ao grau de dopagem.....	162
Tabela 30. Parâmetros de Racah em cm^{-1}	165

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Prefácio	19
1.2	Estrutura Química dos Silicatos.....	23
1.3	Métodos de Obtenção dos Silicatos	28
1.4	Estrutura Eletrônica dos Íons d^5	37
2	PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1	Reações entre Carbonato de Estrôncio e Sílicas	45
2.2	Obtenção do Silicato de Zinco Dopado com Manganês.....	47
2.3	Caracterizações.....	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1	Estudo Cinético de Formação do Sr_2SiO_4	54
3.1.1	Proposta de Modelo	54
3.1.2	Resultados	59
3.1.3	Discussão.....	73
3.2	Estudo de $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ por Métodos Alternativos	114
3.2.1	Reações em Estado Sólido	115
3.2.2	Reações de Precipitação	123
3.2.3	Sínteses Hidrotérmicas	133
3.2.4	Silicatos Calcinados das Reações de Precipitação.....	138
3.2.5	Silicatos Calcinados das Sínteses Hidrotérmicas	144
3.2.6	Espectroscopia Vibracional	150
3.2.7	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	152
4	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	166
5	REFERÊNCIAS	170
	SÚMULA CURRICULAR	184

Esta página foi intencionalmente deixada em branco.

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Prefácio*

Esta tese é dividida em duas partes. A primeira é a construção de um modelo cinético desenvolvido a partir dos experimentos conduzidos de forma não convencional em relação aos experimentos cinéticos das reações homogêneas.

A segunda parte é a aplicação de uma rota alternativa de síntese e o estudo das propriedades fotoluminescentes dos produtos obtidos por meio dessa rota. Por rota alternativa deve-se entender um processo diferente da reação tradicional entre precursores em estado sólido em alta temperatura.

Em ambas as partes, o modelo de estudo escolhido são os silicatos, da classe ortossilicatos, também conhecidos como nesossilicatos. Em particular, a primeira parte da tese (seção 3.1) tem como modelo de estudo o silicato de estrôncio Sr_2SiO_4 e a segunda parte o silicato de zinco Zn_2SiO_4 dopado com manganês.

Silício é um dos mais abundantes e difundidos elementos em termos de massa total, número de fase, frequência de ocorrência e faixa de distribuição depois do oxigênio[1]. Dessa forma, os silicatos constituem uma das classes minerais mais difundidos sobre a crosta terrestre e seu estudo ganha destaque devido ao aumento das aplicações tecnológica das últimas décadas, como por exemplo, a aplicação em materiais luminescentes.[2] Portanto, a escolha desses materiais foi baseada na sua importância na Ciência dos Materiais.

Entretanto, a motivação para o desenvolvimento deste trabalho não foi de início a aplicação dos silicatos, mas sim um estudo fundamental envolvendo duas grandes áreas da Química que são a cinética e a espectroscopia.

A relação geral do grau de avanço como função do tempo e temperatura conduzirá na definição da constante cinética e determinação das energias de ativação associados aos processos de formação.

Os trabalhos em cinética química originaram-se a partir dos estudos de Guldberg e Waage das reações de esterificação e da formulação da lei da ação das massas dos estudos de Harcourt e Esson[3] Mais tarde, Volkman e Trautz[3] deram aos resultados de Harcourt e Esson uma forma matemática mais adequada do que a equação de Arrhenius para a decomposição da fosfina, mas não a discutiram. No entanto, a equação de Arrhenius e o conceito da energia de ativação prevaleceram nos estudos cinéticos posteriores.[4] A partir daí, houve esforços para se aplicar a equação de Arrhenius nos estudos da cinética das reações em estado sólido.

Os trabalhos sobre reações em estado sólido não escaparam das muitas representações matemáticas dos resultados experimentais, onde cada qual tenta representar um tipo particular de reação, mas com pouco significado mecanístico.[5]

O objetivo do modelo cinético que será apresentado na seção 3.1 é descrever as etapas envolvidas e determinar a energia de ativação característica a partir dos resultados experimentais de síntese e caracterização. Dessa forma, o presente modelo explica as reações em estado sólido não apenas do ponto de vista físico, mas também sim do ponto de vista químico.

Aplicou-se a cooperação de rotas alternativas, como reações de metátese (precipitação em fase aquosa) e a síntese hidrotérmica e da cooperação entre esses dois métodos. Mas todas elas necessitaram ainda de altas temperaturas para cristalização do silicato.

O objetivo principal desta segunda parte é observar e discutir a partir dos espectros fotoluminescentes de excitação e emissão, como o grau de dopagem e o

método de síntese não convencional exercem o seu papel nas propriedades fotoluminescentes do silicato de zinco. Além das propriedades fotoluminescentes dos silicatos de zinco, também se avaliou as condições do meio aquoso para dopagem e seus efeitos na estrutura cristalina e vibracional conforme o grau de dopagem.

Todos os experimentos foram conduzidos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, bem como a maioria das caracterizações.

A fim de se descrever os detalhes dos resultados obtidos, primeiro se faz necessário entender os procedimentos experimentais e teorias utilizadas.

A Introdução deste trabalho está dividida em quatro subseções. A primeira subseção descreve as estruturas dos silicatos, as ligações do silício com oxigênio e a coordenação dos átomos de silício nos compostos silicato.

A segunda subseção abordará as diferentes formas de sintetizar os silicatos. Aplicaram-se as reações em estado sólido a fim de se obter as matrizes de silicatos de zinco dopados com manganês e de se estudar os espectros fotoluminescentes e também para o estudo cinético do silicato de estrôncio.

Os métodos e modelos desenvolvidos em décadas passadas na área da cinética de reações em estado sólido, bem como o fenômeno da difusão e formação dos silicatos serão descritos de forma mais qualitativa, pois a literatura cita uma enorme quantidade de equações que apenas fariam volume neste estudo, pois não se aplicou nenhuma delas além da conhecida equação de Arrhenius que relaciona as constantes cinéticas com a temperatura. A seleção e reprodução desses estudos cinéticos anteriores devem constituir um trabalho a parte.

Ainda nesta subseção será descrita no que consiste as reações de metátese e suas vantagens. Por fim, a subseção 1.3 abordará os princípios da síntese hidrotérmica.

A subseção 1.4 relatará os fundamentos da teoria dos íons de metal transição para o caso particular dos elétrons dos íons d^5 . Serão apresentados os métodos utilizados para interpretação dos espectros de excitação dos silicatos de zinco dopados com manganês(II).

1.2 Estrutura Química dos Silicatos

Silicatos com a fórmula geral $A_mSi_nO_p$ constituem a terceira maior classe de compostos químicos depois dos compostos de carbono e óxidos. Até 1999 eram conhecidos mais de 1000 silicatos naturais e em média, cerca de dez novos são descobertos a cada ano.[6]

Como silício é precedido pelo carbono no Grupo 4 da tabela periódica, poderíamos esperar que a ampla variedade de compostos de silício pudesse ser um resultado dos mesmos fatores que produzem a ampla variedade de compostos de carbono. Entretanto, este não é o caso.

A variedade do número de compostos de carbono é devido ao fato de as energias de ligação C-C, C-O e C-H apresentarem valores semelhantes, sendo, portanto, formados com probabilidades aproximadamente iguais sob as mesmas condições. Em contraste, a energia da ligação Si-O (452 kJ mol^{-1}) é consideravelmente maior do que da ligação Si-H (318 kJ mol^{-1}) e pouco mais de duas vezes maior que da ligação Si-Si (226 kJ mol^{-1}).[7],[8] Dessa maneira, ao contrário das cadeias carbônicas em que predominam as ligações C-C, cadeias do tipo -Si-O-Si-O-Si- formam os esqueletos dos silicatos, e somente um número pequeno de compostos de silício análogos aos compostos orgânicos são conhecidos,[9] mas com baixa estabilidade.[10] Como apenas a ligação Si-O é energeticamente favorecida na estrutura dos silicatos, o número de compostos de silício é menor do que o número de compostos do carbono.

Silicatos que contém elemento metálico (M) na composição de modo a formar ligações Si-O-M, podem sofrer influência quanto ao número de coordenação do silício. A figura 1 ilustra as distâncias médias das ligações Si-O em cada uma das coordenações.

Figura 1. Tetraedro (SiO_4) e octaedro (SiO_6) e suas dimensões médias.[11]

Em geral, os íons metálicos de valências pequenas possuem ligações M-O mais fracas do que as ligações Si-O. Neste caso o silício possui número de coordenação igual a quatro com o silício atraindo o oxigênio mais fortemente. Por outro lado, se M é um metalóide de carga formal alta, a energia de ligação M-O torna-se comparável à da ligação Si-O. Como consequência a distância Si-O aumenta e o silício pode adquirir número de coordenação igual a seis.[11]

As características das ligações químicas nos silicatos, brevemente descritas acima, permitem a formação de uma diversidade estrutural que varia desde os tetraedros de SiO_4 isolados (ortossilicatos ou olivinas) até a união desses tetraedros para formação de extensas cadeias abertas ou fechadas tendo em sua composição diferentes elementos metálicos.[12]

O cátion M (Sr^{2+} ou Zn^{2+} , por exemplo) pode influenciar o caráter iônico das ligações Si-O nos silicatos. Ao se considerar o sistema ligante $\text{Si}-\text{O}_{\text{ponte}}-\text{Si}-\text{O}_{\text{terminal}}-\text{M}$, onde M é um cátion tal como o estrôncio ou o zinco, então Sr ou Zn transferem mais elétrons para o átomo de oxigênio vizinho ($\text{O}_{\text{terminal}}$) do que o silício devido à sua menor eletronegatividade.

Aqui serão abordadas as propriedades e características estruturais dos dois silicatos de interesse da classe dos ortossilicatos: o Sr_2SiO_4 e o Zn_2SiO_4 .

1.2.1 Sr_2SiO_4

O silicato de estrôncio cuja fórmula mínima é Sr_2SiO_4 apresenta um ponto de fusão em 2325°C e uma entalpia de formação de $-2305,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. [13] Sua estrutura é formada por grupos tetraédricos SiO_4^{4-} isolados. Esse silicato pode se apresentar nos sistemas cristalinos ortorrômbico e monoclinico conforme se observa na figura 2. [14]

Figura 2. Estruturas (a) ortorrômbica e (b) monoclinica do silicato Sr_2SiO_4 . [10] Em vermelho são representados os átomos de oxigênio e em verde os átomos de estrôncio.

O sistema cristalino ortorrômbico (fase α') possui quatro fórmulas unitárias por célula unitária com parâmetros de rede iguais a $5,862 \text{ \AA}$, $7,090 \text{ \AA}$ e $9,773 \text{ \AA}$ e densidade calculada igual a $4,51 \text{ g cm}^{-3}$.

O sistema cristalino monoclinico (fase β) possui quatro fórmulas unitárias por célula unitária, densidade calculada igual a $4,54 \text{ g cm}^{-3}$ com parâmetros de rede iguais a $5,663 \text{ \AA}$, $7,084 \text{ \AA}$ e $9,767 \text{ \AA}$. A conversão entre as fases α' e β se dá em torno de 85°C . [15], [16]

Os íons Sr^{2+} ocupam sítios reticulares de coordenação igual a nove na estrutura ortorrômbica e de coordenação igual a dez na estrutura monoclinica. [17]- [19] Quando essas estruturas são dopadas com íon Eu^{2+} por substituição dos íons Sr^{2+} , o comprimento de emissão fotoluminescente depende do número de

coordenação do íon Eu^{2+} , isto é, quanto maior o número de coordenação maior o comprimento de onda.[20] Isso se deve ao aumento da força do campo cristalino e a variação da covalência da ligação Sr-O.[19]

Pequenas discontinuidades no arranjo periódico na cadeia -Sr-O-Sr-O- da estrutura cristalina do Sr_2SiO_4 permitiram a identificação das chamadas fases moduladas, isto é, padrões que se repetem em curtos períodos.[21],[22]

1.2.2 Zn_2SiO_4

O silicato de zinco cuja fórmula mínima é Zn_2SiO_4 apresenta um ponto de fusão de 1512°C .[23] A maior temperatura de fusão do Sr_2SiO_4 se deve ao maior caráter iônico da ligação Sr-O em relação a ligação Zn-O.

Sua estrutura também é formada por grupos tetraédricos SiO_4^{4-} isolados. Esse silicato pode se apresentar em diversos sistemas cristalinos, dentre os quais o mais estável é ilustrado na figura 3.

O sistema cristalino trigonal (fase α) possui dezoito fórmulas unitárias por célula unitária, densidade calculada igual a $4,22 \text{ g cm}^{-3}$ com parâmetros de rede iguais a $13,971 \text{ \AA}$ e $9,334 \text{ \AA}$, grupo espacial R -3 H.

Figura 3. Estrutura trigonal do silicato Zn_2SiO_4 .[24] Em azul estão representados os tetraedros de zinco e em vermelho os átomos de oxigênio.

Outras estruturas reportadas na literatura ganham destaque quando o íon Zn^{2+} é substituído por íons Mn^{2+} . Ao ser excitada com radiação ultravioleta, a matriz Zn_2SiO_4 pode emitir as cores verde, amarelo ou vermelho indicando estruturas trigonal, ortorrômbica (ou triclínica) e cúbica, respectivamente.[25] Essa emissão com cores diferentes indica que há uma diminuição da energia associada à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ com o aumento de simetria da matriz.

1.3 Métodos de Obtenção dos Silicatos

A forma mais comum e fácil de obter um produto sólido (como silicatos, por exemplo) é a partir da mistura de duas substâncias também na forma sólida, geralmente em pó. No entanto, a reatividade entre sólidos não é tão fácil quanto a mistura entre eles. De fato, alguns fatores contribuem para a reatividade dos sólidos, entre os quais se pode destacar o fenômeno da adsorção, a reação em escala atômica, a nucleação de uma nova fase e o fenômeno de transporte (difusão). Esses fatores estão relacionados com os defeitos de superfície e/ou estrutura (vacâncias, por exemplo). As altas temperaturas são necessárias para que esses processos ocorram.[26]

A área superficial de um sólido pode contribuir para o aumento na velocidade das reações em estado sólido. Isso porque o aumento da área superficial está relacionado com a diminuição do tamanho das partículas. Além disso, o processo de nucleação é facilitado quando um ou ambos os reagentes possuem estruturas semelhantes com o produto. Isso reduz a quantidade de reorganização estrutural necessária para a nucleação ocorrer.[27] Esses fatores combinados podem diminuir a temperatura de síntese.

Nas últimas décadas procurou-se desenvolver novas metodologias capazes não só de minimizar o consumo de energia como também desenvolver produtos com características específicas em escala nanométrica, por exemplo, nanopartículas e materiais nanoestruturados, seguindo os princípios da química verde,[28] com propriedades que variam de acordo com o tamanho e forma das partículas. Dentre esses métodos destacam-se: sínteses em sal-fundido, processos solvotérmicos/hidrotérmicos, sínteses por *template*, método sol-gel, reações de precipitação e pirólise.[29]

Por exemplo, a síntese de dos silicatos Mg_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 e Cd_2SiO_4 foi conduzida por meio do método sol-gel com calcinações em temperaturas até 900°C . [30] O uso de aditivos como trietanolamina previne a policondensação dos ânions silicatos e reduz a temperatura de síntese.

A descrição da cinética das reações em estado sólido será feita de forma breve na tentativa de sumarizar os métodos que foram empregados de maneira geral, pois a quantidade de trabalhos nessa área é vasta. Procurou-se também discutir as críticas sobre tais métodos.

Neste trabalho aplicaram-se três métodos de obtenção dos silicatos: reações em estado sólido, reações de precipitação e síntese hidrotérmica. Para o silicato de estrôncio, o estudo cinético se deu por meio das reações em estado sólido. Para o silicato de zinco dopado com manganês, o estudo das propriedades fotoluminescentes se deu por meio dos três métodos seguido da calcinação e redução em atmosfera de hidrogênio. A descrição experimental é dada na seção 2.

1.3.1 Difusão em Silicatos

Seguindo a reação em estado sólido, a formação de ortosilicatos se dá entre um óxido cristalino, geralmente de alcalino terroso, juntamente com sílica não cristalina. A difusão de íons de cargas opostas no óxido cristalino pode se ocorrer na mesma direção para o SiO_2 .

Assumindo o modelo iônico das ligações Si-O, íons Si^{4+} e Ca^{2+} , por exemplo, movem-se em direções opostas. Neste caso, 2 mol de Ca^{2+} reagem com 2 mol de SiO_2 para formar 1 mol de Ca_2SiO_4 e 1 mol de Si^{4+} que por sua vez reage com 4 mol de CaO para formar 1 mol de Ca_2SiO_4 e 2 mol de Ca^{2+} .

Outro caso envolve o transporte de O_2 com a difusão dos íons Ca^{2+} que reage com SiO_2 .

Também existe a possibilidade da formação de outros tipos de silicatos intermediários a partir da reação entre o produto formado Ca_2SiO_4 e os reagentes pelo contato das partículas reagentes e produto. A predominância desses silicatos intermediários depende do contato inicial entre as partículas reagentes ainda que a proporção estequiométrica entre os reagentes seja correta.[31]

1.3.2 Cinética das Reações em Estado Sólido

A cinética das reações nas fases líquidas e gasosas envolvendo misturas homogêneas é explicada em termos da concentração dos reagentes. No entanto, entre sólidos, a concentração é de pouca ou nenhuma significância. Isso ocorre porque o movimento dos átomos dos reagentes é limitado, quer seja o sólido cristalino ou não.

A cinética das reações em estado sólido, também conhecida como cinética das reações heterogêneas, foi assunto de intensas discussões e controvérsias ao longo do século XX. Os princípios das reações heterogêneas foram adotados a partir dos mesmos princípios das reações homogêneas da fase líquida ou gasosa e diversos métodos foram desenvolvidos no século passado a partir de dados experimentais. Pode-se dividir o estudo da cinética das reações em estado sólido em três métodos experimentais gerais: (I) método isotérmico, (II) método não-isotérmico que utiliza técnicas de análise térmica e (III) método isoconversional, também conhecido como método de modelo livre, onde um conjunto de reações é conduzido mantendo-se o grau de conversão constante e se obtém a velocidade de reação em função apenas da temperatura.

Vários métodos foram propostos a partir de temperaturas constantes ou de uma taxa linear de aquecimento, com aproximações que podem conduzir a erros. De fato, com um mesmo conjunto de dados experimentais, diferentes parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação) podem ser obtidos. Tais métodos não descrevem os mecanismos das reações heterogêneas e são baseados em derivadas do grau de conversão em relação ao tempo ou em relação à temperatura.[32]-[35]

Existem também os métodos matemáticos de integração e de aproximação.[36]-[38] Todos esses métodos citados também dependem de uma ordem de reação, o que nos remete à cinética das reações homogêneas.

Um modelo geralmente seguido e reportado na literatura é a equação de Avrami que descreve especificamente a cinética de cristalização, mas pode ser aplicada a mudanças de fases e velocidades de reação química.[39],[40],[41] O desenvolvimento da equação de Avrami se dá a partir da variação de volume no sistema. A variação na composição do sistema é determinada a partir da variação de volume molar, que caracteriza uma substância.

A partir do método de Coats e Redfern,[33] foi possível desenvolver o modelo dos métodos de ajuste (*fitting methods*) que constituem um conjunto de equações, onde cada uma descreve um processo determinante da velocidade de reação. Esse conjunto de equações foi desenvolvido para descrever o mecanismo das reações de decomposição e aplicadas para as reações do tipo sólido-sólido. Dentre esses modelos destacam-se:

1. Nucleação e crescimento, associados com defeitos de superfície,[42] método de preparação, tamanho e forma de partícula e radiação.[43]-[45]

2. Contração geométrica, em que a nucleação ocorre rapidamente sobre a superfície do cristal e relaciona-se à variação do grau de conversão da reação com a variação das dimensões das partículas.[46]

3. Difusão, processo que ocorre por meio dos defeitos de superfície em uma, duas ou três dimensões.[47],[48]

Sestak e Berggren propuseram um modelo capaz de representar todos esses métodos de ajuste.[49] Os parâmetros cinéticos determinados por estes métodos são considerados apenas valores médios e não explicam os mecanismos de reação no que se refere à quebra ou formação de novas ligações químicas. Além disso, os métodos de ajuste permitem a determinação de diferentes parâmetros cinéticos a partir de resultados experimentais isotérmicos e não-isotérmicos.[48]

Surgem então os métodos isoconversionais que empregam métodos computacionais para detecção da cinética multi etapas e levam em consideração tanto dados isotérmicos quanto não-isotérmicos.[49] Parte-se do princípio que as reações em estado sólido são muito complexas para serem descritas apenas por um par de parâmetros de Arrhenius, isto é, o fator pré-exponencial e a energia de ativação.[50] Emprega-se várias temperaturas nas quais um valor do grau de conversão é fixado para várias velocidades de aquecimento.

Esses métodos são caracterizados também pela variação da energia de ativação devido ao mecanismo de reação complexa. Isto é, as reações podem ser afetadas tanto pelos processos de formação (como defeito de cristal, por exemplo) quanto por variáveis experimentais que podem mudar ou afetar a cinética das reações. O caso de duas ou mais etapas elementares, cada uma tendo uma única energia de ativação é geralmente considerado complexo.[51] Entretanto, essa variação da energia de ativação com o grau de conversão não apresenta pontos de

máximo ou de mínimo.[51],[52] Caso a energia de ativação seja constante com a conversão, a reação é considerada como ocorrendo em uma única etapa e os métodos de ajuste podem ser aplicados.[53]

A abordagem isoconversional sofreu modificações após seu surgimento, de modo a levar em conta taxas de aquecimento não lineares,[54] integrações em curtos intervalos de tempo e com menores variações da energia de ativação.[55]

Muitas vezes o método isoconversional não determina o fator pré-exponencial ou mesmo o modelo das reações em estado sólido. A partir dos resultados do projeto cinético do *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC-2000), verificou-se que os métodos isoconversionais combinados aos métodos de ajuste constituem a melhor maneira de se entender a cinética das reações em estado sólido.[56] Ou ainda a combinação desses métodos com métodos computacionais para a previsão do mecanismo de reações em estado sólido e sua natureza complexa.[57]-[60]

As críticas aos modelos cinéticos das reações de decomposição baseiam-se nas diferenças entre sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos a distribuição dos estados de energia é em média a mesma para todos os componentes e ela aumenta com o aumento da temperatura até o ponto máximo que é definido pela energia de ativação. No caso de sistemas heterogêneos, os átomos estão ligados aos vizinhos por ligações iônicas ou covalentes. Neste caso, ao se fornecer calor para um sistema heterogêneo sólido, a energia passa de um átomo para outro. Um átomo interage com outro por movimentos vibracionais. Portanto, não se pode descrever um estado ativado por um método que é descrito para sistemas homogêneos.[61],[62] Portanto, a equação de Arrhenius não é apropriada para qualquer fronteira de fases a partir das equações de velocidade.[63]

O próprio termo mecanismo tornou-se algo controverso, pois é um termo utilizado na cinética das reações homogêneas para descrever as etapas nas quais os reagentes são transformados em produtos. Com as reações em estado sólido, as informações sobre essas etapas são difíceis de obter.[64]

Após reconhecer as limitações das análises térmicas, Sestak aponta algumas direções (a introdução de fluxos) no que se refere à termodinâmica irreversível e reconhece as limitações do seu próprio modelo.[65]

1.3.3 Reações de Metátese

De acordo com as limitações apresentadas pelas reações em estado sólido, as reações de precipitação podem oferecer uma alternativa na síntese de silicatos. Neste trabalho, o material de partida para obtenção de sólidos precipitados foi o tetraetil ortossilicato (TEOS), um alcóxido de silício. Embora o TEOS seja um reagente bastante utilizado no processo sol-gel, o processo que será descrito não constitui um método sol-gel, pois TEOS reage com solução de NaOH para formação de silicato solúvel cujo método será descrito mais adiante.

As reações de metátese ou troca (ou dupla troca) podem ocorrer em estado sólido ou em solução aquosa. Em solução aquosa as reações são chamadas de precipitação porque formam um composto que não se dissolve ou que apresenta baixa solubilidade em água.

Em altas temperaturas as reações de metátese são termodinamicamente e cineticamente favorecidos e os produtos apresentam alta cristalinidade. Essas reações são altamente exotérmicas que favorecem o processo de cristalização dos produtos. Dentre as características da metátese em estado sólido destacam-se: ambos os reagentes são inicialmente sólidos, ambos ou um dos reagentes deve

sofrer uma mudança de fase ou se decompor e pelo menos um dos reagentes terem pressão de vapor próximo da temperatura ambiente. Compostos binários semicondutores são sintetizados por meio dessas reações.[66]

Em solução aquosa, a precipitação pode ocorrer a partir da solução de íons metálicos, em geral a partir de sais de nitratos e carbonatos.[67] Um exemplo é a síntese de silicatos de estrôncio a partir da reação entre soluções de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH , mas sob atmosfera de N_2 a fim de se evitar a formação do SrCO_3 . Nesse estudo observou-se a variação da relação Si/Sr na composição do silicato em função do pH.[68]

1.3.4 Sínteses Hidrotérmicas

As sínteses hidrotérmicas também constituem uma alternativa para síntese de materiais sólidos. As sínteses hidrotérmicas foram conduzidas neste trabalho a partir dos sólidos obtidos por meio das reações de precipitação conforme será descrito na próxima seção anterior.

Uma das mais importantes características da síntese hidrotérmica é a solubilidade de um ou ambos os reagentes em meio aquoso devido à pressão. A solubilidade do quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) em soluções aquosas é desprezível mesmo a 400°C sob pressão de 172 MPa. No entanto, em soluções aquosas de contendo íons OH^- , a seguinte reação pode ocorrer:[69]

Assim, diferentes silicatos solúveis podem ser formados de acordo com a relação estequiométrica dos reagentes. A síntese hidrotérmica também pode oferecer uma vantagem: enquanto as reações de precipitação de silicatos devem ser

conduzidas em atmosfera de N₂ para se evitar a formação de carbonatos, a síntese hidrotérmica pode favorecer a formação do silicato em vez do carbonato:

Na reação acima, o carbonato deve ser solúvel, o que torna o meio aquoso alcalino suficiente para quebrar ligações Si-O da sílica. Mas deve-se tomar o cuidado, pois o íon SiO₃²⁻ em meio aquoso é fortemente alcalino, o que pode favorecer novamente a formação de carbonato a partir da reação com o CO₂ da atmosfera.

Dependendo da energia reticular do silicato a ser formado, a síntese hidrotérmica pode ser desvantajosa, pois se faz necessárias pressões elevadas, o que pode tornar o processo mais complicado e custoso.

A cooperação entre as reações de precipitação e a síntese hidrotérmica foi descrita na literatura para a obtenção dos silicatos Zn₂SiO₄ e SnSiO₃. [70] Como resultado pode-se obter produtos com alta cristalinidade.

1.4 Estrutura Eletrônica dos Íons d^5

Íons metálicos podem absorver radiação em comprimentos de onda curtos e emitir radiação da faixa do visível até comprimentos de onda maiores. Esses comprimentos de onda associados às transições em um espectro de excitação nos informam quais são as transições que ocorrem entre os níveis de energia. Já as intensidades revelam o tipo de excitação de acordo com as regras de seleção.

Um elétron no estado fundamental absorve radiação e é promovido a um estado excitado e essa energia corresponde à diferença de energia entre os dois estados.

Esses estados são determinados a partir da configuração eletrônica dos átomos, íons livres ou ainda íons complexos.

Os números quânticos que descrevem os estados de átomos multi-eletrônicos são definidos a partir do momento angular total orbital, L , e do momento angular de spin total, S , e J , que é a soma de $L+S$ e representa o momento angular total.[71] Os termos espectroscópicos são caracterizados por L e S . Cada valor inteiro de L (0, 1, 2, 3...) corresponde a um estado que é representado por uma letra maiúscula (S, P, D, F...). A representação geral para um estado de energia é dada por $^{2S+1}L_J$, que caracteriza um termo espectroscópico.

Os símbolos dos termos espectroscópicos de acordo com a regra de acoplamento Russell-Saunders são utilizados para elementos de transição leves (números atômicos menores do que 30) onde o acoplamento de dipolos magnéticos induzidos é pequeno.

Para o termo do estado fundamental se determina a multiplicidade de spin do estado de menor energia, onde S tem um valor máximo. A quantidade M_L é um

conjunto de valores de $+L$ à $-L$, variando a cada unidade. O valor máximo de M_L determina o estado (S, P, D, F...).

No caso do íon manganês de configuração d^5 , a soma de m_l de cada orbital é igual a zero porque os subníveis estão semipreenchidos, o que caracteriza o estado S. Já o spin total é $5(1/2) = 5/2$ e a multiplicidade de spin é 6. Portanto, o estado fundamental de menor energia do íon Mn^{2+} é 6S , sexteto S.

Os demais estados são resultados dos diferentes arranjos que os elétrons podem adotar. Como o spin total é $5/2$, então os valores possíveis de spin são $1/2$, $3/2$ e $5/2$ e as respectivas multiplicidades de spin são 2, 4 e 6. O momento angular orbital total é 6, e de 0 a 6 tem-se os estados S, P, D, F, G, H, I. Portanto, os termos dos estados excitados (ou dos elétrons equivalentes) são: 2S , 2P , 2D , 2F , 2G , 2H , 2I , 4P , 4D , 4F , 4G . [72]

As transições observadas nos espectros de excitação de íons Mn^{2+} são proibidas por spin, isto é, aquelas que ocorrem entre estados de diferentes multiplicidades de spin. Quanto maior a diferença entre as multiplicidades de spin envolvidas na transição, menor será a intensidade no espectro. Dessa forma, as transições dos estados dubleto-sexteto raramente são identificadas no espectro do Mn^{2+} . [71]

A representação dos estados eletrônicos dos complexos e suas energias em relação à força do campo ligante é dada pelos diagramas de Tanabe-Sugano. [73], [74] Esses diagramas podem expressar os níveis de energia em termos de E/B , onde B é o parâmetro de repulsão de Racah e expressa os efeitos de repulsão elétron-elétron nas energias dos termos que surgem de uma dada configuração e seus valores são sempre positivos e menores em relação ao íon livre. O parâmetro de Racah C também tem o mesmo significado.

As energias de transição dos termos vêm da resolução dos determinantes com as expressões de energia.[75] Na subseção 3.2.7.4 se encontrará as energias de transição associadas ao termo 4E .

A figura 4 mostra um exemplo do diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^5 e é dado em termos de energia dos termos em relação ao parâmetro de campo cristalino. No outro eixo dos diagramas, geralmente a energia é dada por Δ_0/B , onde $\Delta_0 = 10Dq$ e Dq é o parâmetro do campo cristalino que depende da carga efetiva dos ligantes, do raio orbital médio e da distância íon-ligante.

Figura 4. Exemplo de diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^5 com $C/B = 4,477$. [131]

Cada diagrama fornece uma relação C/B que pode apresentar valores diferentes para um mesmo íon e diferentes ligantes.

As repulsões elétron-elétron são menores nos complexos em relação aos íons livres por causa da deslocalização dos elétrons. O parâmetro nefelauxético mede a extensão da deslocalização dos elétrons d para os ligantes de um complexo e é definido pela razão entre os parâmetros B do complexo e do íon livre.[76] Quanto menor o valor deste parâmetro, maior é o grau covalente da ligação entre o íon e o ligante no complexo.

2 PARTE EXPERIMENTAL

A descrição experimental deste trabalho está dividida em três subseções. A primeira subseção descreve o método de obtenção do silicato Sr_2SiO_4 a partir do carbonato de estrôncio comercial e de três sílicas comerciais com diferentes tamanhos médios de partículas. Essas sílicas comerciais são utilizadas para cromatografia em coluna.

A segunda subseção abordará as diferentes formas de sintetizar os silicatos de zinco dopados com Mn^{2+} a fim de se estudar os espectros fotoluminescentes. Aplicaram-se as reações em estado sólido, as reações de metátese e a síntese hidrotérmica. Para isso utilizou-se o alcóxido tetraetil ortossilicato (Merck) em meio alcalino e a adição da solução de zinco(II) e manganês(II) para as reações de metátese e sínteses hidrotérmicas e utilizou-se sílica comercial, óxido de zinco e carbonato de manganês(II) para as reações em estado sólido.

Embora os diferentes tratamentos térmicos dos silicatos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ sejam abordados de maneira isolada nesta seção, procurou-se ao longo do trabalho uma cooperação entre as reações de metátese, síntese hidrotérmica e calcinação. Essa cooperação entre os métodos será observada nas subseções seguintes.

As diferenças entre os silicatos obtidos pelos métodos das reações em estado sólido e pelo método das reações de metátese (com ou sem o tratamento hidrotérmico) serão observadas pelas técnicas de caracterização.

Na última subseção serão abordados os métodos de caracterização dos silicatos de estrôncio e de zinco e da solução de $\text{Zn}(\text{II})$.

Todas as amostras que compreendem silicatos de estrôncio e de zinco foram caracterizadas por difratometria de raios x pelo método do pó.

Caracterizou-se a solução de zinco por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente a fim de se determinar a concentração real de Zn(II) na solução.

A espectrometria de absorção atômica foi aplicada nas amostras de silicato de zinco dopadas com manganês nas etapas de precipitação, calcinado e não calcinado, e também aos silicatos calcinados que passaram ou não pela etapa hidrotérmica. Nessa técnica objetivou-se a determinação da relação molar Mn/Zn a fim de se comparar com a mesma relação teórica definida pela fórmula mínima da dopagem $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$, se houve ou não a perda de zinco e manganês e se houve perda, em que etapa de síntese isso ocorreu.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em amostras das misturas reagentes de SrCO_3 e SiO_2 para correção das perdas de massa e também nos silicatos de zinco precipitados sem calcinar ou sem o tratamento hidrotérmico. Aplicou-se a calorimetria diferencial exploratória (DSC) apenas aos silicatos de zinco precipitados sem tratamento térmico.

As amostras de $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho a fim de se observar as alterações nos modos vibracionais das ligações a partir da introdução de manganês, desde os silicatos precipitados sem tratamentos térmicos até os mesmos silicatos calcinados e reduzidos por atmosfera de hidrogênio, tendo ou não sofrido tratamento hidrotérmico. A mesma técnica também foi aplicada aos silicatos obtidos por reações em estado sólido.

Por fim, aplicou-se a espectroscopia de fotoluminescência aos silicatos de zinco $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ calcinados diretamente após a precipitação, calcinados após tratamento hidrotérmico e os silicatos obtidos por reações em estado sólido. Com

essa técnica permitiu-se determinar os parâmetros de repulsão eletrônica e os níveis de energia dos silicatos dopados em diferentes percentuais de manganês.

Em todos os experimentos foram utilizados reagentes comerciais. Calcularam-se as massas dos reagentes segundo a estequiometria das reações em questão. Para o cálculo das massas dos reagentes levou-se em consideração a pureza dos reagentes quando informado pelo fabricante.

As rotas de síntese e caracterizações podem ser resumidas nos esquemas 1 e 2 para os sistemas Sr_2SiO_4 e $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$, respectivamente.

Esquema 1. Fluxograma de formação do Sr_2SiO_4 a partir da mistura SrCO_3 mais SiO_2 .

Esquema 2. Fluxograma de formação do $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ por cooperação entre métodos de síntese.

Os detalhes experimentais das sínteses serão descritos nas subseções 2.1 e 2.2.

Embora os diferentes tratamentos térmicos dos silicatos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ sejam abordados de maneira isolada nesta seção, procurou-se ao longo do trabalho uma cooperação entre as reações de precipitação, síntese hidrotérmica e calcinação. Essa cooperação entre os métodos será observada nas subseções seguintes.

As diferenças entre os silicatos obtidos entre os métodos das reações em estado sólido e das reações de precipitação (com ou sem o tratamento hidrotérmico) serão observadas pelas técnicas de caracterização.

2.1 Reações entre Carbonato de Estrôncio e Sílicas

As reações em estado sólido foram feitas a partir da mistura em quantidades estequiométricas de carbonato de estrôncio (Aldrich) e três tipos de sílicas (Fluka) comerciais utilizadas em colunas cromatográficas em razão dos diferentes tamanhos médios de partículas. Os reagentes foram utilizados na forma de pó para a mistura. A reação é a seguinte:

As sílicas utilizadas serão identificadas segundo as medidas do tamanho médio de partículas que variam em intervalos dado em milímetros: sílica 0,05-0,200 mm; sílica 0,063-0,200 mm; sílica 0,035-0,070 mm.

Para cada uma das reações pesou-se 13,4293 g de SrCO_3 99% e 2,7054 g de SiO_2 (0,05-0,200 mm; 0,063-0,200 mm; 0,035-0,070 mm). Os sólidos em pó foram misturados em almofariz. Adicionou-se 10 mL de etanol absoluto (Ecibra) para facilitar a homogeneização da mistura, que foi feita usando-se um pistilo durante 10 minutos. Depois de seca em estufa a 100 °C durante 1h transferiu-se a mistura sólida para um béquer de 250 mL e adicionou-se 50 mL de etanol absoluto. A dispersão foi agitada por meio de um agitador mecânico durante uma hora. Filtrou-se o sólido disperso que foi seco estufa a 100°C por 1h. Transferiu-se o sólido para almofariz e adicionou-se 10 mL de etanol absoluto, conforme o processo de homogeneização e secagem em estufa, descrito anteriormente. O processo após a agitação mecânica foi repetido mais cinco vezes. Pesou-se em cadinho de alumina a mistura reagente para cada temperatura e tempo de calcinação. Os valores de massa antes e depois da calcinação, temperatura e tempo são reportadas nas tabelas 3, 4 e 5 na abertura da subseção 3.1.2.

Os sólidos foram calcinados em mufla (EDG-9000) e os tempos de reação medidos com o auxílio de um cronômetro em minutos. As amostras foram introduzidas na mufla já aquecida nas temperaturas especificadas e foram mantidos sob aquecimento durante os intervalos específicos. Os valores de temperatura e intervalo de tempo são mostrados nas tabelas 3, 4 e 5. Transcorrido o intervalo de tempo, as amostras foram retiradas da mufla e resfriadas até a temperatura ambiente em capela. A pesagem das misturas aquecidas foi realizada de 30 a 60 minutos após o aquecimento.

O tempo de reação foi medido a partir do instante em que se alcançou a temperatura de síntese.

2.2 Obtenção do Silicato de Zinco dopado com Manganês

2.2.1 Reações em Estado Sólido

Os sistemas silicato de zinco, $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10$), foram obtidas a partir dos reagentes: óxido de zinco (Merck), sílica comercial 0,035-0,070 mm (Fluka) e quando dopado com manganês, a partir do carbonato de manganês. O carbonato de manganês foi obtido a partir da reação de precipitação entre bicarbonato de sódio (Synth) e cloreto de manganês tetraidratado (Aldrich) na proporção molar de 1:1 conforme descrito na literatura.[77] A reação é a seguinte:

Na reação acima, x é o grau de dopagem em percentual da quantidade de matéria e utilizou-se neste trabalho de 0,02 (1% em mol) a 0,10 (5% em mol) de manganês. Esse intervalo de concentração foi escolhido a princípio para não se ter alterações estruturais ou formação de silicato de manganês que concentrações superiores poderia se formar. Supõe-se que a dopagem seja substitucional de maneira que íons manganês ocupem o sítio de íons zinco na matriz. As massas dos reagentes para a síntese conforme a reação entre ZnO , SiO_2 e $MnCO_3$ estão na tabela 1.

Tabela 1. Massas (em gramas) dos reagentes para obtenção do $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ para reações em estado sólido.

Dopagem teórica / % de Mn(II)	SiO_2	ZnO	$MnCO_3$
0	0,2640	0,7151	0
1	0,2640	0,7020	0,0101
2	0,2640	0,7008	0,0202
3	0,2640	0,6937	0,0303
4	0,2640	0,6865	0,0404
5	0,2640	0,6734	0,0505

Após a pesagem dos reagentes, transferiram-se os sólidos para almofariz de porcelana e adicionou-se uma quantidade mínima de etanol absoluto (Ecibra) a fim de se distribuir uniformemente as partículas dos reagentes com o auxílio de pistilo em movimentos circulares vigorosos por 5-10 minutos.

A calcinação dos reagentes se deu em cadinho de alumina a partir da temperatura ambiente até 1100°C a 10°C min⁻¹ e permaneceu nessa temperatura por 1 hora em atmosfera ambiente. Após esse tempo, os sólidos foram resfriados dentro da mufla até a temperatura ambiente. A etapa de trituração até o aquecimento em mufla foi repetido mais uma vez.

Em um forno tubular os silicatos foram novamente aquecidos em barca de alumina dentro de tubos de quartzo nas mesmas condições da mufla com um fluxo contínuo de mistura H₂/N₂ = 5% em volume (Air Products) a uma taxa média de 10 mL min⁻¹ até o seu resfriamento a temperatura ambiente, a fim de se obter o manganês(II).

2.2.2 Reações de Metátese

Por precipitação, as matrizes de silicato de zinco, Zn_{2-x}Mn_xSiO₄, foram obtidas primeiro pela hidrólise do alcóxido tetraetilortossilicato (Merck), TEOS. Adicionou-se 1 mL de TEOS por meio de uma micropipeta em uma solução 0,2 mol/L de NaOH sob agitação a temperatura ambiente. O sistema foi aquecido a 80-90°C por 2 horas. Em um béquer de capacidade 50 mL foi adicionado um volume de 17,0 ± 0,1 mL da solução 0,509 mol/L de nitrato de zinco¹, Zn(NO₃)₂, por meio de uma pipeta graduada, além de um volume por meio de uma micropipeta (± 2 µL) e sobre a

¹ A solução 0,509 mol/L de Zn(NO₃)₂ foi preparada a partir da adição de 33,4 mL de HNO₃ 65% (Synth) sobre uma dispersão de 20,3500 g de ZnO em 250 mL de água deionizada. O sistema ficou sob agitação e aquecimento a 80-90°C e depois se resfriou o sistema até a temperatura ambiente. Corrigiu-se o pH para 5,5 a partir de 1,0 mL de HNO₃ concentrado gota a gota e filtrou-se a solução. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume.

solução foi dissolvido uma massa pesada de cloreto de manganês tetraidratado, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Os volumes da solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e as massas de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ estão reportados na tabela 2 segundo o grau de dopagem teórico por $\text{Mn}(\text{II})$.

A concentração inicial de zinco em solução foi escolhida a partir da concentração citada na literatura.[70]

Tabela 2. Relação entre as quantidades de $\text{Zn}(\text{II})$ em volume e de $\text{Mn}(\text{II})$ em massa para dopagem pela reação de precipitação.

Dopagem teórica / % de $\text{Mn}(\text{II})$	Volume da solução de $\text{Zn}(\text{II})$ / mL	Massa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / g
0	17,933	0
1	17,754	0,0174
2	17,584	0,0348
3	17,395	0,0522
4	17,225	0,0696
5	17,036	0,0870

Calculou-se os volumes da solução 0,5 mol/L de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e as massas de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a partir da fórmula química do silicato de zinco dopado $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$.

2.2.3 Sínteses Hidrotérmicas

Os sólidos secos obtidos a partir das reações de precipitação foram submetidos ao tratamento hidrotérmico em um copo de teflon de capacidade de 100 mL. Primeiro, adicionou-se 70 mL de água destilada dentro do copo e em seguida foi colocado o sólido seco. Em seguida, o copo foi selado com tampa de teflon e colocado em um cilindro de aço que foi fechado com tampa de aço preso ao cilindro

por meio de parafusos. Esse sistema foi levado à estufa a 130°C por 18 horas sob pressão autógena. Após esse intervalo de tempo, o sistema foi imediatamente resfriado em banho de gelo. Filtrou-se o líquido e o sólido foi novamente seco em estufa a 110°C.

Caracterizaram-se os sólidos por difratometria de raios x pelo método do pó, por espectrometria de absorção atômica e por espectroscopia no infravermelho. A espectroscopia de fotoluminescência foi aplicada aos silicatos calcinados a 1100°C por 1 hora a 10°C min⁻¹ em atmosfera redutora. Em um forno tubular os silicatos foram novamente aquecidos em barca de alumina dentro de tubos de quartzo nas mesmas condições da mufla com um fluxo contínuo de mistura H₂/N₂ = 5% em volume (Air Products) até o seu resfriamento a temperatura ambiente, a fim de se obter o manganês (II).

2.3 Caracterizações

2.3.1 Difratometria de Raios x pelo Método do Pó

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Química de Materiais e Energia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu MaximaXD-7000, radiação Cu (K_{α}), $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, ângulo de varredura (2θ) no intervalo de 10 a 70° , velocidade de varredura de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$. Operou-se em potencial de 30 kV, corrente elétrica de 40 mA e empregou-se um filtro de níquel.

2.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica

Conduziram-se as caracterizações no laboratório da empresa Puriquima – Análises Químicas e Ambientais. Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Varian Spectra 240FS. Efetuaram-se as análises por via úmida com abertura por HF. As amostras caracterizadas foram do silicato $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$.

2.3.3 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)

Efetuuou-se a determinação da concentração real de Zn(II) em solução no Centro Analítico de Instrumentação no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A solução 0,5 mol/L de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foi caracterizada por meio de um espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, radial) da marca Spectro, modelo Arcos.

2.3.4 Métodos Térmicos

Conduziu-se a análise termogravimétrica (TGA) no Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a mistura de SrCO_3 e SiO_2 0,05-0,200 mm. As medidas foram realizadas em um termoanalisador NETZSCH STA 1500 no intervalo de temperatura de 21 a 1200°C a 10° C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (80/20) fluxo de 50 mL min⁻¹.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no laboratório de sólidos lamelares do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para a mistura de SrCO_3 e SiO_2 0,063-0,200 mm e para mistura SrCO_3 e SiO_2 0,035-0,070 mm. As medidas foram feitas em um termoanalisador NETZSCH modelo STA 409PC Luxx no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C a 10°C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (80/20) e fluxo de 50 mL min⁻¹.

As caracterizações por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas no mesmo laboratório e sob as mesmas condições para os silicatos de zinco obtidos por precipitação e depois de serem submetidos a tratamento térmico, síntese hidrotérmica e calcinação.

2.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

Conduziu-se a espectroscopia no infravermelho no laboratório de espectroscopia molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Usou-se um espectrômetro Bruker Alpha FT-IR com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 128 scans. Utilizou-se o modo de refletância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe.

2.3.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os experimentos de espectroscopia de fotoluminescência foram realizados no Laboratório de Elementos do Bloco-f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros de fotoluminescência, emissão no intervalo espectral de 370 a 750 nm e excitação no intervalo espectral de 240 a 490 nm, foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (front face), resolução de 0,3 nm e tempo de integração de 1 segundo.

2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm, calcinadas nas temperaturas de 675, 800 e 875°C foram observadas em um microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM) JEOL JSM 7401F. As amostras foram dispersas em isopropanol e gotejadas sobre *stubs* de alumínio. Após secagem em estufa a 70 °C por 2h, foram recobertas com ouro em uma metalizadora Denton Vacuum modelo Desk II. Micrografias de transmissão foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão CTEM 902, Zeiss em amostras dispersas em isopropanos e aplicadas em telas de Cu recobertas com filme de carbono.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dividiram-se os resultados em duas seções principais. A subseção 3.1 trata do estudo cinético do silicato Sr_2SiO_4 com as três diferentes sílicas. Cada um dos resultados será tratado individualmente para depois se confrontá-los na subseção 3.1.3. A subseção 3.2 se tratará dos silicatos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ segundo os métodos relatados na Seção 2.

3.1 Estudo Cinético de Formação do Sr_2SiO_4

Apresentou-se na seção 1 uma sumarização dos modelos cinéticos aplicados às reações em estado sólido. Será apresentado um novo modelo com base em um princípio matemático muito simples da potenciação numérica. Conduziram-se os experimentos em vários intervalos de tempo a uma temperatura constante. Dessa forma é possível associar uma constante cinética para cada temperatura e obter a energia de ativação. Ao contrário dos modelos já apresentados, conduziram-se os experimentos neste trabalho sempre com tempos e temperaturas crescentes, conforme descrito na seção 2.

3.1.1 Proposta de Modelo

3.1.1.1 A Relação entre Muitas Variáveis

Considere-se um conjunto de dados de $Z, x, y, \dots, u$, no qual Z é dependente dessas n dimensões de modo que $Z = f(x, y, \dots, u)$. O objetivo consiste em encontrar uma expressão de Z em função das n dimensões, desde $n = x$ até $n = u$. Para isso, fazem-se as seguintes relações:

$$Z^{1/n} = f(x) \tag{1}$$

$$Z^{1/n} = f(y) \tag{2}$$

$$Z^{1/n} = f(u) \quad (3)$$

As equações (1), (2) e (3) são dadas apenas nos termos de uma variável e podem ser facilmente interpoladas quando existe relação entre grandezas físicas através de *softwares*, como o Excel, por exemplo,[78] ou ainda o OriginLab®. Aqui, n é o número de diferentes dimensões no qual Z é dependente de x a u e é também um número inteiro com $n \geq 2$. Como consequência, tem-se a equação (4) em que as funções são iguais:

$$f(x) \equiv f(y) \equiv f(u) \equiv Z^{1/n} \quad (4)$$

A razão $1/n$ é um número racional e o conjunto de valores da base Z podem ser positivos ou negativos (desde que n seja ímpar).

Haverá n funções em que cada uma é a raiz n de Z em função de sua respectiva grandeza. Cada uma das funções de uma variável não tem significado considerando-as de forma isolada. Rearranjam-se os primeiros membros das funções parciais de modo que:

$$(Z^{1/n})^n = Z \quad (5)$$

Devem-se multiplicar as n funções de uma variável geradas por simples interpolações. O resultado é:

$$Z = \prod_{n=x}^u f_i(n) \quad (6)$$

A equação (6) coloca a grandeza Z na dependência das grandezas independentes $x, y, \dots, u$ simultaneamente e é definida pelo produtório das funções parciais, sendo $f_i(n)$ a i -ésima função.

Cada uma das funções de uma variável interpoladas fornecerá um desvio a que se chama de R^2 e que também é conhecido por *coeficiente de determinação*.

Por semelhança formal pode-se dizer que o valor numérico de R^2 da equação (6) é a raiz n do produtório de cada valor de R^2 das n funções parciais, isto é, sua média geométrica.

$$R_z^2 = \sqrt[n]{\prod_{i=x}^u R_i^2} \quad (7)$$

De forma semelhante se obtém chi-quadrado a partir das mesmas distribuições de cada função de uma variável.

$$\chi_z^2 = \sqrt[n]{\prod_{i=x}^u \chi_i^2} \quad (8)$$

Quanto mais R^2 se aproxima da unidade, mais os pontos se ajustam ao modelo e quanto mais χ^2 se aproxima de zero, menor a diferença entre os valores de Z determinados experimentalmente e os valores teóricos de Z . [79]

No caso de dados experimentais, pode-se com auxílio da equação (6), que é *estritamente empírica*, encontrar uma expressão geral que relacione diversas grandezas físicas. Uma vez determinada uma expressão a partir da equação (6), ela admite valores positivos e/ou negativos somente para um intervalo de valores das variáveis independentes.

A equação (6) tem sua aplicação quando Z é uma grandeza relativa, isto é, dada em termos percentuais. Sabe-se que Z está compreendido entre 0 e 1 para infinitos valores das variáveis independentes. Se Z é uma grandeza absoluta o modelo fornecido pela equação (6) só é válido dentro do limite de valores estabelecido para as variáveis independentes. Qualquer valor fora do limite estabelecido acarretará desvios entre o modelo e a observação.

As funções de uma variável podem ser de natureza polinomial (em qualquer grau), exponencial, logarítmica ou trigonométrica. O produto das funções de uma

variável pode conduzir a uma função transcendente,[80] isto é, uma função Z composta pelo produto de funções distintas de uma mesma variável ou de variáveis diferentes. Um exemplo conhecido de função transcendente de mesma variável é a densidade de probabilidade radial.[81]

O desenvolvimento da equação (6) segue o mesmo princípio da média geométrica.[82] A média geométrica é determinada a partir de números e a equação (6) é determinada a partir de funções.

O conceito de média geométrica é aplicado em estatística como uma das formas de medida de tendência central[83], isto é, o valor previsto pelo modelo da equação (6) deverá estar no meio do conjunto de valores medidos. Além disso, a média geométrica representa um processo limite de sucessivos cálculos entre a média aritmética e a média harmônica.[84]

Portanto, o método aqui desenvolvido parte de um princípio estatístico já que reações em estado sólido envolvem uma quantidade muito grande de partículas.

3.1.1.2 Grau de Avanço

O grau de avanço é uma medida da quantia de um reagente que sofre transformação ou da quantia de um produto que é formado.[85] Denota-se aqui o grau de avanço relativo, isto é, a relação entre a quantidade de produto formado em relação à quantidade máxima de produto que se pode formar.

Determina-se o grau de avanço relativo a partir da estequiometria da reação entre SrCO_3 e SiO_2 com base nos seguintes pressupostos:

1. A massa inicial (m_i) a ser calcinada deve ser a soma das massas de SrCO_3 , m_{SrCO_3} e de SiO_2 , m_{SiO_2} , isto é:

$$m_i = m_{\text{SrCO}_3} + m_{\text{SiO}_2} \quad (9)$$

2. A quantia (dada por n , em mol) de SrCO_3 é o dobro da quantia de SiO_2 :

$$n_{\text{SrCO}_3} = 2n_{\text{SiO}_2} \quad (10)$$

3. O grau de avanço máximo ($\xi_{\text{máx}}$) é dado pela quantia inicial de SiO_2 ou pela quantia final de Sr_2SiO_4 :

$$n_{\text{Sr}_2\text{SiO}_4} = n_{\text{SiO}_2} = \xi_{\text{máx}} \quad (11)$$

Substitui-se a equação (10) na equação (9) levando-se em consideração a massa molar do SrCO_3 ($147,63 \text{ g mol}^{-1}$) e SiO_2 ($60,0843 \text{ g mol}^{-1}$):

$$m_i = 2n_{\text{SiO}_2} 147,63 + n_{\text{SiO}_2} 60,0843$$

$$m_i = 355,34 n_{\text{SiO}_2}$$

Da equação (11) vem que:

$$\xi_{\text{máx}} = \frac{m_i}{355,34} \quad (12)$$

O grau de avanço é determinado a partir da perda de massa devida à eliminação de CO_2 . O grau de avanço da reação para qualquer instante (ξ') é dado em função da quantidade de CO_2 eliminado:

$$\xi' = \frac{n_{\text{CO}_2}}{2} \quad (13)$$

Fazendo a relação entre (12) e (13) e considerando-se a massa molar do CO_2 ($44,0 \text{ g mol}^{-1}$) obtém-se o grau de avanço relativo:

$$\xi = \frac{m_{\text{CO}_2}}{88,0} \frac{355,34}{m_i} \quad (14)$$

Por meio da análise termogravimétrica pode-se determinar a massa de umidade eliminada durante a reação, pois o grau de avanço relativo varia no intervalo fechado entre 0 e 1. Essa umidade compreende a água adsorvida na

superfície das partículas reagentes. Pode haver ainda uma perda de massa muito pequena, relacionada a algum CO₂ que possa estar adsorvido nos reagentes.

Uma correção deve ser feita com a análise termogravimétrica para se determinar o percentual da perda de umidade (P). O grau de avanço relativo (ξ_{rel}) experimental corrigido é:

$$\xi_{rel} = \frac{355,34}{88,0} \left(\frac{m_{CO_2}}{m_i} - \frac{P}{100} \right) \quad (15)$$

A razão entre as massas molares 88,0/355,34 representa o percentual máximo de perda em massa da mistura devido ao CO₂.

As perdas em massa reportadas nas tabelas 3, 4 e 5 são as massas de CO₂ identificadas na equação (15) como m_{CO_2} .

3.1.2 Resultados

As perdas relatadas nas tabelas 3, 4 e 5 referem-se às massas de CO₂ produzido nas reações. Nas tabelas citadas também são reportados as temperaturas e tempos de síntese.

Os difratogramas foram obtidos em um intervalo 2θ entre 26 e 33° pois nele são observados os picos mais intensos nos difratogramas JCPDS do silicato Sr₂SiO₄.

A análise termogravimétrica permitiu que se determinasse a perda de massa devida à umidade que os reagentes absorvem da atmosfera ou como resultado da própria mistura entre os reagentes feita com etanol.

3.1.2.1 Sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm

3.1.2.1.1 Perda por Massa

As temperaturas, tempos e perdas por massa estão reportados na tabela 3. A perda por massa é dada pela diferença entre as massas antes e depois das calcinações.

Tabela 3. Massa dos reagentes calcinados para a mistura SrCO_3 + SiO_2 0,05-0,200 mm.

Temperatura / °C	Tempo / min	Massas / g		
		Cadinho	Mistura antes da calcinação	Perda
625	10	21,8025	0,8007	0,0120
650	20	18,8791	0,8009	0,0161
675	30	21,8919	0,8024	0,0170
700	45	21,8025	0,8008	0,0189
725	60	23,1023	0,8025	0,0226
750	75	23,4402	0,8022	0,0302
775	90	18,1023	0,8004	0,0464
800	105	21,8926	0,8017	0,0740
825	120	23,1096	0,8024	0,1319
850	135	21,8928	0,8018	0,1695
875	150	23,1030	0,8001	0,1886

Ao se utilizar a sílica 0,05-0,200 mm na reação com o SrCO_3 , a perda de massa devido à eliminação de CO_2 próxima do valor máximo relativo 1 foi na temperatura de 875°C.

3.1.2.1.2 Difractometria de raios x

Por difratometria de raios x pode-se observar a evolução do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm até a formação do silicato Sr_2SiO_4 (figura 5).

Figura 5. Difratogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 e α' - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393 e α' - Sr_2SiO_4 JCPDS 39-1256, respectivamente.

Os difratogramas da figura 5 revelam com mais detalhes a formação do Sr_2SiO_4 . Observa-se dos difratogramas (I) a formação do silicato depois de 10 minutos exposto a 625°C. O símbolo (*) indica a presença de picos de difração atribuídos ao Sr_2SiO_4 na fase ortorrômbica verificados pela comparação com o difratograma padrão JCPDS 39-1256.

Nos difratogramas (II), mais especificamente das figuras 5(b) e 5(c), observam-se os planos (112), (103) e (211) do Sr_2SiO_4 .

Os difratogramas (III) das figuras 5(a), 5(b) e 5(c) revelam de forma mais evidente a cristalização do Sr_2SiO_4 . Nas figuras 5(b) e 5(c) os picos de difração destacados pela seta referentes ao plano (210) do silicato e (200) é atribuído ao SrCO_3 (de acordo com o padrão JCPDS 01-071-2393) pela sua maior intensidade,

ao contrário do mesmo pico na figura 5(a), que por sua intensidade é atribuído ao silicato. A presença de diferentes picos de difração revela a mistura de reagentes e silicato.

3.1.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície das nanoestruturas das amostras é mostrada na figura 6.

Na amostra calcinada a 675°C, observam-se partículas com formato prismático e arestas arredondadas, de dimensões micrométricas (figura 6a).

Depois de calcinada a 800°C, observam-se partículas alongadas menores, com dimensões entre 100 e 500 nm (figura 6b).

Depois de calcinada a 875°C (figura 6c), observa-se a formação de uma estrutura porosa composta por subestruturas fibrosas. Interpreta-se aqui essa modificação da morfologia à eliminação de CO₂ que ocorre à medida que a reação avança.

Figura 6. Micrografias das amostras do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm aquecidos (a) a 675°C, (b) 800°C e (c) 875°C.

A formação do silicato Sr_2SiO_4 é acompanhada por uma mudança na morfologia das partículas que compõe o sistema.

3.1.2.1.4 Análise Termogravimétrica

Por análise termogravimétrica procurou-se determinar a perda de umidade e a temperatura de formação do Sr_2SiO_4 , de acordo com a figura 7.

A partir da análise dos dados da figura 7 observa-se uma perda de massa de 0,80% atribuída à umidade adsorvida na superfície das partículas reagentes até a temperatura de 100°C.

Figura 7. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm.

Observou-se a acentuada perda de massa entre 750°C e 860°C devido à eliminação de CO_2 . A perda de massa associada a essa diferença de temperaturas é 21,04%, próximo do valor teórico fornecido pela razão 88,0/355,34 que corresponde ao máximo de perda de CO_2 que é de 24,76%.

Segundo o pico da derivada de primeira ordem do percentual de massa em relação ao tempo (DTG), a temperatura de formação é de 874°C.

3.1.2.2 Sistema SrCO_3 com SiO_2 0,063-0,200 mm

3.1.2.2.1 Perda por Massa

As temperaturas, tempos e perdas por massa estão reportados na tabela 4.

Tabela 4. Massa dos reagentes calcinados para a mistura $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,063-0,200 mm.

Temperatura / °C	Tempo / min	Massas / g		
		Cadinho	Mistura antes da calcinação	Perda
625	10	23,1105	0,8004	0,0178
650	20	24,4416	0,8062	0,0208
675	30	21,8928	0,8052	0,0267
700	45	23,1097	0,8064	0,0263
725	60	21,8908	0,8014	0,0361
750	75	23,1100	0,8037	0,0320
775	90	21,8902	0,8067	0,0360
800	105	23,4413	0,8069	0,0438
825	120	21,8907	0,8029	0,0535
850	135	23,4410	0,8000	0,0612
875	150	23,4412	0,8019	0,0784
900	165	23,4412	0,8063	0,1000
925	180	21,8045	0,7893	0,1259
1000	225	21,8912	0,8244	0,1964

Utilizando-se a sílica 0,063-0,200 mm observou-se que a perda de massa próxima do valor máximo só foi alcançada na temperatura de 1273 K.

3.1.2.2 Difratometria de raios x

Entre os ângulos de difração 2θ de 26 a 33° , estão compreendidos os picos de difração de maior intensidade do silicato Sr_2SiO_4 das fases ortorrômbica e monoclinica (figura 8).

Figura 8. Difratomogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 , α' - Sr_2SiO_4 e β - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393, JCPDS 39-1256 e JCPDS 01-076-1630, respectivamente.

Os difratogramas da figura 8 revelam com mais detalhes a formação do Sr_2SiO_4 . Observa-se dos difratogramas (I) a formação do silicato depois de 10 minutos exposto a 625°C . Os retângulos indicam a presença do carbonato de estrôncio na fase ortorrômbica (JCPDS 01-071-2373).

O símbolo (*) indica a presença de picos de difração atribuídos ao Sr_2SiO_4 na fase ortorrômbica, verificados no difratograma padrão JCPDS 39-1256.

Nos difratogramas (II), a partir da figura 8(b) observam-se os picos atribuídos os planos (112) na fase ortorrômbica do Sr_2SiO_4 verificados no difratograma padrão JCPDS 39-1256.

Os difratogramas (III) das figuras 8(a), 8(b), 8(c) e 8(d) revelam a consolidação do Sr_2SiO_4 na fase monoclinica (identificados por círculos). Neste caso não se observa picos atribuídos ao SrCO_3 .

A 1000°C após 225 minutos, os picos atribuídos aos planos cristalográficos (102), (20-2) e (10-4) não estão separados como no difratograma padrão da figura 8(f).

Na figura 8(b), os picos indicados pelos triângulos em 2θ $28,3^\circ$ e $28,7^\circ$ apresentam um ligeiro deslocamento para 2θ igual a $28,5^\circ$ e $28,9^\circ$, respectivamente na figura 8(c).

Estes picos são atribuídos ao aluminato de estrôncio SrAl_2O_4 na fase monoclinica (JCPDS 01-074-0794).

3.1.2.2.3 Análise Termogravimétrica

Por análise termogravimétrica procurou-se determinar a perda de umidade e a temperatura de formação do Sr_2SiO_4 , de acordo com a figura 9.

Figura 9. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,063-0,200 mm.

A perda de umidade se deu até 400°C e o percentual de perda em massa foi de 0,87%. Observou-se a acentuada perda de massa entre 786°C e 988°C devido à eliminação de CO₂.

A perda de massa associada a essa diferença de temperaturas é 23,89%, próximo do valor teórico fornecido pela razão 88,0/355,34 que corresponde ao máximo de perda de CO₂ que é de 24,76% em massa.

Segundo o pico da derivada de primeira ordem do percentual de massa em relação ao tempo (DTG), a temperatura de formação é de 955°C.

3.1.2.3 Sistema SrCO_3 com SiO_2 0,035-0,070 mm

3.1.2.3.1 Perda por Massa

As temperaturas, tempos e perdas por massa estão reportados na tabela 5.

Tabela 5. Massa dos reagentes calcinados para a mistura $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,035-0,070 mm.

Temperatura / °C	Tempo / min	Massas / g		
		Cadinho	Mistura antes da calcinação	Perda
625	10	23,4417	0,8010	0,0166
650	20	23,1106	0,8022	0,0199
675	30	21,8050	0,8022	0,0230
700	45	23,4413	0,8013	0,0240
725	60	21,8048	0,8047	0,0262
750	75	23,4408	0,8018	0,0265
775	90	21,8044	0,8037	0,0323
800	105	23,1102	0,8016	0,0389
825	120	21,8049	0,8025	0,0481
850	135	23,1097	0,8043	0,0540
875	150	23,1103	0,8027	0,0718
900	165	23,1100	0,7997	0,0788
925	180	21,8905	0,8041	0,1227
1000	225	23,4412	0,7653	0,1875

Utilizando-se a sílica 0,035-0,070 mm observou-se que a perda de massa próxima do valor máximo só foi alcançada na temperatura de 1273 K, assim como no caso das reações envolvendo a sílica 0,063-0,200 mm.

3.1.2.3.2 Difratometria de raios x

Entre os ângulos de difração 2θ de 26 a 33° , estão compreendidos os picos de difração de maior intensidade do silicato Sr_2SiO_4 das fases ortorrômbica e monoclinica (figura 10).

Figura 10. Difratomogramas do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm aquecidos em diferentes temperaturas e tempos. Os difratogramas SrCO_3 , α' - Sr_2SiO_4 e β - Sr_2SiO_4 referem-se aos padrões JCPDS 01-071-2393, JCPDS 39-1256 e JCPDS 01-076-1630, respectivamente.

Os difratogramas da figura 10 revelam com mais detalhes a formação do Sr_2SiO_4 .

Observa-se dos difratogramas (I) a formação do silicato depois de 10 minutos exposto a 625°C . O símbolo (*) indica a presença de picos de difração inicialmente atribuídos ao Sr_2SiO_4 na fase ortorrômbica verificados no difratograma padrão JCPDS 39-1256. Os retângulos indicam os picos do carbonato de estrôncio na fase ortorrômbica (JCPDS 01-071-2393).

Os difratogramas (II), a partir da figura 10(b) observam-se os picos atribuídos aos planos (112) na fase ortorrômbica do Sr_2SiO_4 caracterizados pelo difratograma padrão JCPDS 39-1256.

Os difratogramas (III) das figuras 10(a) e 10(b) revelam a cristalização do Sr_2SiO_4 inicialmente na fase ortorrômbica a partir do surgimento e aumento de intensidade dos picos característicos. Os círculos indicam fase monoclinica (β).

Ainda se observa o pico atribuído ao plano (200) devido à presença de SrCO_3 . A 900°C após 165 minutos observa-se os picos atribuídos aos planos (111), (11-3), (12-1), (013) e (01-4).

Na figura 10(c), o pico em 2θ igual a $28,7^\circ$ (destacado por triângulo) não foi atribuído as fases do Sr_2SiO_4 ou ao SrCO_3 .

Na figura 10(d) observam-se picos em 2θ igual a $28,5^\circ$ e em $28,8^\circ$, respectivamente (destacado por triângulos). Tais picos também são atribuídos SrAl_2O_4 (JCPDS 01-074-0794) na fase monoclinica.

Na figura 10(e) esses dois picos coalescem em um único pico em 2θ igual a $28,7^\circ$ mais intenso em relação ao mesmo plano da figura 10(c).

3.1.2.3.3 Análise Termogravimétrica

Por análise termogravimétrica procurou-se determinar a perda de umidade e a temperatura de formação do Sr_2SiO_4 , de acordo com a figura 11.

Figura 11. Análise termogravimétrica do sistema SrCO_3 com SiO_2 0,035-0,070 mm.

Por análise termogravimétrica não se observou a perda referente à umidade. Observou-se a acentuada perda de massa entre 812°C e 986°C devido à eliminação de CO_2 . A perda de massa associada a essa diferença de temperaturas é 22,03%, próximo do valor teórico fornecido pela razão 88,0/355,34 que corresponde ao máximo de perda de CO_2 que é de 24,76% em massa.

Segundo o pico da derivada de primeira ordem do percentual de massa em relação ao tempo (DTG), a temperatura de formação é de 958°C e outro pico em 968°C. Cada um desses dois picos refere-se à formação dos silicatos na fase ortorrômbica e monoclinica, respectivamente. Na figura 9 não se observou essa transição de fase.

3.1.3 Discussão

Esta subseção descreverá as etapas de formação do silicato Sr_2SiO_4 formado a partir dos três tipos de sílica mais o carbonato de estrôncio. Essas etapas de formação serão abordadas do ponto de vista estrutural com apoio dos difratogramas e do ponto de vista cinético com apoio do modelo desenvolvido e aplicado na subseção anterior. As análises termogravimétricas foram aplicadas apenas para correção do grau de avanço relativo da reação a partir da perda de umidade dos reagentes em temperaturas inferiores à temperatura inicial das sínteses que foi de 600°C . No entanto, a discrepância entre as perdas em massa relativa de CO_2 a partir da estequiometria de reação e a partir dessas análises merece ser destacada.

Destaca-se também o tratamento cinético a partir dos resultados experimentais e de considerações teóricas.

3.1.3.1 Estrutura

Em todos os difratogramas medidos observou-se a fase ortorrômbica do SrCO_3 (JCPDS 01-071-2393).

Para se investigar mais picos de difração, considerou-se os difratogramas em mais dois diferentes intervalos de 2θ para esses dois sistemas depois de sintetizados a 1000°C por 225 minutos. Primeiro em um intervalo 2θ entre 10 e 26° e depois em um intervalo 2θ entre 33 e 52° . Em ambos os casos não se constatou a formação de silicatos que contenham os elementos Sr, Si e O.

Figura 12. Difratomogramas dos sistemas aquecidos a 1000°C por 225 minutos em 2θ entre 10 e 26°: (a) SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (b) SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm; (c) $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ JCPDS 01-076-1630.

Das figuras 12(a) e 12(b) observa-se que os picos de difração 2θ igual a 14,6° e 19,8° não estão presentes no difratograma do Sr_2SiO_4 na fase monoclinica, de acordo com os picos da figura 12(c). De acordo com as intensidades relativas desses dois picos não é possível atribuí-los a fase SrAl_2O_4 .

Os picos atribuídos aos planos (100) e (11-1) não aparecem nos difratogramas das figuras 12(b) e 12(c). Os picos indicados por setas nos difratogramas das figuras 12(b) e 12(c) são atribuídos ao SrCO_3 na fase ortorrômbica (JCPDS 01-071-2393). Os picos atribuídos aos planos (110) e (11-2) destacados na figura 12(c) aparecem como um único pico nas figuras 12(a) e 12(b).

Figura 13. Difratomogramas dos sistemas aquecidos a 1000°C por 225 minutos em 2θ entre 33 e 52°: (a) SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (b) SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm; (c) $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ JCPDS 01-076-1630.

Da figura 13 observa-se que os picos atribuídos aos planos (121) e (12-3) apresentaram diminuição nas intensidades relativas. Os picos referentes aos planos (004) e (033) não são observados nos sistemas das figuras 13(a) e 13(b).

O pico em $2\theta = 36,6^\circ$ não está presente no difratograma padrão do Sr_2SiO_4 na fase monoclinica. Já os picos atribuídos aos planos (20-4) e (21-4) apresentam diferenças nas intensidades relativas.

Os picos referentes aos planos (031), (21-4), (122) e (22-2) não constam nos difratogramas dos sistemas representados nas figuras 13(a) e 13(b).

Os picos atribuídos aos planos (22-1) e (22-3) diminuem de intensidade e os atribuídos aos planos (11-5) e (211) se apresentam como um único pico em $2\theta = 43,2^\circ$ dos difratogramas dos sistemas representados nas figuras 13(a) e 13(b). Os planos (220), (131), (22-4), (015) e (221) apresentam diminuição de intensidade. O plano (31-3) apresenta aumento de intensidade.

Entre 925 e 1000°C surgem picos em 2θ igual a $39,6^\circ$ e $40,8^\circ$ que aumentam de intensidade entre as duas temperaturas. Esses dois picos não constam nos padrões do SrCO_3 ou do Sr_2SiO_4 nas fases ortorrômbica e monoclinica.

A intensidade relativa desses picos não pode ser desprezada quando comparada com a intensidade dos demais picos associados ao Sr_2SiO_4 na fase monoclinica.

Os picos observados entre 10 e 26° de 2θ foram atribuídos ao SrSiO_3 com estrutura do tipo perovskita cuja obtenção em temperaturas de 1000-2000 K e pressões de 0,1 MPa a 37,8 GPa é descrita na literatura.[86] O surgimento de diferentes picos nesse intervalo de ângulos de difração está relacionado com o efeito da pressão na síntese.

Nesse tipo de estrutura o silício possui número de coordenação igual a 6. Esse aumento no número de coordenação é associado à diminuição de estabilidade do silício (IV) em razão da redução de sua densidade eletrônica.[87] A pressão faz com que as distâncias médias das ligações Si-O aumentem.

A formação dos picos atribuídos ao SrSiO_3 na fase cúbica pode estar associada às condições de síntese. Como os sistemas são retirados de uma temperatura da ordem de 10^3 K para a temperatura ambiente instantaneamente, os

átomos experimentam uma pressão. Essa pressão, que não é constante, depende do coeficiente de expansão térmica, do módulo de elasticidade e da diferença de temperatura.[88],[89]

A formação da fase SrAl_2O_4 se deve à contaminação dos reagentes com o material do cadinho, constituído de alumina, Al_2O_3 . A formação da fase monoclinica do silicato de estrôncio é direcionada pela fase monoclinica do SrAl_2O_4 quando carbonato de estrôncio reage com as sílicas 0,063-0,200 mm e 0,035-0,200 mm.

A figura 14 mostra os difratogramas dos sistemas calcinados a 1100°C por 6 horas a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Considerou-se para essa calcinação os sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm pós-calcinado a 875°C por 150 minutos, SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm pós-calcinados a 1000°C por 225 minutos.

Nesta calcinação, os três sistemas foram resfriados lentamente dentro da mufla até a temperatura ambiente.

Os picos de difração observados em valores de 2θ iguais a 20,8°; 25,3°; 36,4° e 50,0° na figura 14 são atribuídos ao SrCO_3 JCPDS 01-071-2393.

Figura 14. Difratomogramas dos silicatos calcinados a 1100°C por 6h. (a) SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm; (b) SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (c) SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm; (d) $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ JCPDS 01-076-1630.

Os picos observados em valores de 2θ iguais a $14,6^\circ$, $19,8^\circ$, $28,5^\circ$, $28,8^\circ$, $36,6^\circ$, $39,5^\circ$, $40,8^\circ$ e $43,2^\circ$ não aparecem nos difratogramas das figuras 5, 8 e 10. Esses picos estão provavelmente associados a um intermediário de reação cuja estrutura cristalina pode ser instável.

Em relação às análises termogravimétricas, a diferença entre os valores da perda de massa relativa observado e o teórico pode ser explicada em razão do aprisionamento das moléculas de CO_2 entre as partículas ou mesmo dentro do retículo cristalino do Sr_2SiO_4 formado a partir da expansão térmica da rede. A

atribuição desse aprisionamento de CO_2 para a diferença entre as perdas relativas de massa bem como a formação de carbono foi descrita na literatura.[90] Porém, a formação de carbono só poderia ser atribuída à amostra submetida à análise termogravimétrica em razão da taxa de aquecimento, ao contrário das reações que se conduziu em temperaturas constantes por diferentes intervalos de tempo. Não se observou qualquer resíduo de carbono ou carvão por difratometria de raios x nos produtos depois de calcinados, que são todos brancos, sem vestígios de fases coloridas.

Outra explicação para a diferença entre o valor teórico e observado para a perda relativa de massa pode ser devida à pureza dos reagentes conforme já descrito na literatura.[91]

3.1.3.2 Cinética

As sínteses dos sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm foram conduzidas com intervalos maiores de tempo e temperatura a fim de se verificar o limite do grau de avanço relativo.

A equação (6) é um método geral na obtenção de uma variável em função de duas ou mais variáveis independentes. Neste trabalho foi considerado o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura. Antes, porém, o grau de avanço relativo foi elevado à potência $1/n$, onde n representa o número de variáveis independentes. Como $n = 2$, então o grau de avanço relativo é elevado à $1/2$ e considerado em função de tempo e em função de temperatura. O produto das duas funções resulta em grau de avanço relativo elevado à potência 1.

A potência $1/n$ poderia indicar uma dependência do grau de avanço relativo em relação a tempo e temperatura diferentes, isto é, o grau de avanço poderia ser mais

dependente de uma variável independente do que da outra. Dessa forma, poderia se pensar em um grau de avanço relativo elevado à potência 0,3 e depois elevado à potência 0,7 de modo que a soma continue sendo 1. Além disso, a potência 0,3 poderia ser aplicada a tempo ou temperatura, assim como a potência 0,7. Em termos gerais o produto $\xi^x(t) \times \xi^y(T)$ ou $\xi^y(t) \times \xi^x(T)$ deve resultar em $\xi^1(t, T)$, pois $x + y = 1$.

O critério para decidir qual valor x e y deve ser tomado é o coeficiente de determinação R^2 tender a 1 e chi-quadrado (χ^2) tender a zero.[81] Deve-se considerar os valores de x e y tal que o valor de R^2 seja próximo de 1 e χ^2 seja próximo de 0. Como os valores maiores do que 0,5 para x e menores que 0,5 para y , ou vice-versa, não apresentaram um limite de crescimento de R^2 ou de diminuição de χ^2 , a hipótese de $1/n$ igual a 0,5 deve ser levada em conta.

As curvas do grau de avanço relativo elevado a 1/2 em função do tempo e temperatura foram ajustadas com o auxílio do *software Origin 2016* (32-bit) fornecido por OriginLab, Northampton. Com o auxílio desse *software* permitiu-se determinar as precisões dos parâmetros das curvas de ajuste dos pontos experimentais. Os pontos estão relatados na tabela 6.

Através da equação (6), determinou-se o grau de avanço relativo da reação para cada temperatura e intervalo de tempo. No estudo cinético, a temperatura será expressa em kelvin.

Tabela 6. Grau de avanço relativo corrigido para as reações entre SrCO_3 e SiO_2 com diferentes tamanhos de partículas.

Tempo / min	Temperatura / K	Grau de avanço relativo corrigido		
		0,05-0,200	0,063-0,200	0,035-0,070
		mm	mm	mm
10	898	0,0605	0,0898	0,0837
20	923	0,0812	0,104	0,100
30	948	0,0856	0,134	0,116
45	973	0,0953	0,132	0,121
60	998	0,114	0,146	0,132
75	1023	0,152	0,161	0,134
90	1048	0,234	0,180	0,162
105	1073	0,373	0,219	0,196
120	1098	0,664	0,269	0,242
135	1123	0,854	0,309	0,271
150	1148	0,950	0,395	0,398
165	1173	-	0,501	0,398
180	1198	-	0,644	0,616
225	1273	-	0,962	0,989

Para os sistemas estudados o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura se ajustou a curva do tipo sigmoide. Ao se fazer $\xi^x(t)$ e $\xi^y(T)$ ou $\xi^y(t)$ e $\xi^x(T)$ para valores de $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,45; 0,50$ e para valores de $y = 0,50; 0,55; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90$ (obedecendo a equação $x + y = 1$) observaram-se que os coeficientes de determinação apresentaram valores próximos na vizinhança

dos pontos $x = 0,50$ e $y = 0,50$, isto é, 0,99634 e 0,99644, respectivamente. Dessa forma, os parâmetros de ajuste da curva sigmoide apresentaram os menores erros para esses dois pontos.

Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,63-0,200 mm o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura se ajustou a uma curva do tipo sigmoide. Ao se fazer $\xi^x(t)$ e $\xi^y(T)$ ou $\xi^y(t)$ e $\xi^x(T)$ para os mesmos valores de x e y do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm (obedecendo a equação $x + y = 1$) observou-se que os coeficientes de determinação apresentaram valores próximos na vizinhança dos pontos $x = 0,50$ e $y = 0,50$, isto é, 0,99516 e 0,99575, respectivamente.

Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,35-0,070 mm o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura se ajustou a curva do tipo sigmoide. Ao se fazer $\xi^x(t)$ e $\xi^y(T)$ ou $\xi^y(t)$ e $\xi^x(T)$ para os mesmos valores de x e y dos sistemas anteriores (obedecendo a equação $x + y = 1$) observou-se que os coeficientes de determinação apresentaram valores próximos na vizinhança dos pontos $x = 0,50$ e $y = 0,50$ isto é, 0,99033 e 0,9909, respectivamente.

A partir da equação (6) tomou-se a raiz quadrada do grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura para os três sistemas (figura 15).

Observa-se dos primeiros pontos da figura 15, de 600 a 675°C, um processo de desaceleração, resultado da limitação imposta à reação devido à superfície de contato das partículas reagentes. A reação fica mais lenta porque o produto formado na interface impede o contato entre os reagentes em razão da baixa energia térmica.

Figura 15. Raiz quadrada do grau de avanço: (a) em função do tempo e (b) em função da temperatura para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm; (c) em função do tempo e (d) em função da temperatura para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm; (e) em função do tempo e (f) em função da temperatura para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm. São dados os coeficientes de determinação (R^2) e as distribuições de chi-quadrado (χ^2) para cada curva.

A função sigmoidal que descreve as curvas na figura 15, de acordo com a equação fornecida pelo *software Origin 2016* (32-bit) é dada por:

$$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(LOGx_0 - x)p}} \quad (16)$$

Na equação (16), y se refere à raiz quadrada do grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura, isto é, $\xi^{1/2}(t)$ e $\xi^{1/2}(T)$, respectivamente e x se refere a tempo ou temperatura. A_1 se refere ao valor de y no platô inferior da curva, A_2 se refere ao valor de y no platô superior da curva, $LOGx_0$ representa o valor de x para a metade da distância entre a parte superior e a parte inferior, isto é, o ponto de inflexão e p é a inclinação da curva.

O produto $\xi^{1/2}(t) \times \xi^{1/2}(T)$ fornece o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura, $\xi(t, T)$, de acordo com a equação (16). Para simplificar a função, considera-se a diferença $A_2 - A_1$ como sendo A para o tempo e $A_2 - A_1$ como sendo B para a temperatura e aplica-se a distributiva de p no expoente da equação (16). Ao produto px atribui-se a variável at para tempo e bT para temperatura. Ao produto $pLOGx_0$ atribui-se a variável a_0 para o tempo e b_0 para a temperatura. Considera-se o termo A_1 para o tempo e o termo A_1 como B_1 para a temperatura. Assim, o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura é dado por:

$$\xi(t, T) = \left(A_1 + \frac{A}{1 + 10^{a_0 - at}} \right) \left(B_1 + \frac{B}{1 + 10^{b_0 - bT}} \right) \quad (17)$$

O coeficiente de determinação da equação (17) é 0,99639 e chi-quadrado é $3,83512 \times 10^{-4}$. O coeficiente de determinação e chi-quadrado foram determinados a partir das equações 7 e 8, respectivamente.

Os parâmetros do ajuste das duas curvas da figura 15 definidos pela equação (16) são sumarizados na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de ajuste das curvas do tipo sigmoide.

Sistema SrCO ₃ +SiO ₂ 0,05-0,200 mm				
$\xi^{1/2}(t)$	A_1	A_2	LOGx0/min	p/min^{-1}
	0,27491	1,05178	107,51507	0,02438
	$\pm 0,01205$	$\pm 0,03933$	$\pm 2,48133$	$\pm 0,0003$
$\xi^{1/2}(T)$	A_1	A_2	LOGx0/K	p/K^{-1}
	0,27539	1,05224	1077,28277	0,01462
	$\pm 0,0116$	$\pm 0,03861$	$\pm 4,09225$	$\pm 0,00159$
Sistema SrCO ₃ +SiO ₂ 0,063-0,200 mm				
$\xi^{1/2}(t)$	A_1	A_2	LOGx0/min	p/min^{-1}
	0,30139	1,22691	176,2138	0,00929
	$\pm 0,01821$	$\pm 0,10254$	$\pm 10,47468$	$\pm 0,00129$
$\xi^{1/2}(T)$	A_1	A_2	LOGx0/K	p/K^{-1}
	0,30322	1,22742	1192,15718	0,00559
	$\pm 0,01593$	$\pm 0,09396$	$\pm 16,14474$	$\pm 6,95291 \times 10^{-4}$
Sistema SrCO ₃ +SiO ₂ 0,035-0,070 mm				
$\xi^{1/2}(t)$	A_1	A_2	LOGx0/min	p/min^{-1}
	0,28664	1,37644	193,96685	0,00882
	$\pm 0,02658$	$\pm 0,24935$	$\pm 22,57408$	$\pm 0,00191$
$\xi^{1/2}(T)$	A_1	A_2	LOGx0/K	p/K^{-1}
	0,28907	1,37075	1220,74678	0,00534
	$\pm 0,02413$	$\pm 0,23331$	$\pm 35,41245$	$\pm 0,00108$

Os parâmetros de ajuste da equação (17) são sumarizados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros de ajuste da função do grau de avanço relativo em relação a tempo e temperatura na equação (17).

Parâmetros	Valores dos parâmetros para os sistemas		
	SrCO ₃ +SiO ₂ 0,05-0,200 mm	SrCO ₃ +SiO ₂ 0,063-0,200 mm	SrCO ₃ +SiO ₂ 0,035-0,070 mm
A_1	0,27491 ±0,01205	0,30139 ±0,01821	0,28664 ±0,02658
A	0,77687 ±0,04113	0,92552 ±0,10414	1,08980 ±0,25076
a_0	2,621 ±0,0686	1,637 ±0,247	1,711 ±0,421
a / min^{-1}	0,02438 ±0,0003	0,00929 ±0,00129	0,00882 ±0,00191
B_1	0,27539 ±0,0116	0,30322 ±0,01593	0,28907 ±0,02413
B	0,77685 ±0,04031	0,92420 ±0,09501	1,08168 ±0,02420
b_0	15,75 ±1,71	6,664 ±0,834	6,519 ±0,204
b / K^{-1}	0,01462 ±0,00159	0,00559 ±6,95291x10 ⁻⁴	0,00534 ±0,00108

Os resultados da tabela 8 referem-se aos parâmetros de ajuste das curvas sigmoide definidas pela equação 17. Os parâmetros adimensionais não possuem significado físico. Já os parâmetros a e b , em unidades min^{-1} e K^{-1} , respectivamente, refletem o favorecimento com que a reação ocorre conforme seus maiores ou menores valores.

A função sigmoideal é uma função logística que encontra sua ampla aplicação nas diversas áreas do conhecimento.[92],[93],[94]

A velocidade global de reação (v) é determinada a partir da derivada da equação (17) em relação ao tempo t com a temperatura T constante.

$$v = \left(B_1 A + \frac{AB}{1 + 10^{b_0 - bT}} \right) \frac{10^{a_0 - at} a \ln 10}{(1 + 10^{a_0 - at})^2} \quad (18)$$

A velocidade de reação na equação 18 representa a taxa de variação instantânea de formação do silicato Sr_2SiO_4 em relação ao tempo numa dada temperatura.

Na tabela 9 sumarizam-se os valores de do grau de avanço relativo observado e do modelo e também a velocidade global de reação segundo os respectivos valores de tempo e temperatura.

A tabela 9 mostra pequenas diferenças entre os valores de grau de avanço relativo observado e determinado pelo modelo proposto por meio da equação (6) mostrado na abertura da seção 3.

Tabela 9. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,05-0,200 mm.

Tempo/min	Temperatura/K	Grau de avanço relativo		Velocidade de reação/min ⁻¹
		Observado	Modelo	
10	898	0,0605	0,0771	$5,03 \times 10^{-5}$
20	923	0,0812	0,0780	$8,84 \times 10^{-5}$
30	948	0,0856	0,0811	$1,56 \times 10^{-4}$
45	973	0,0953	0,0883	$3,67 \times 10^{-4}$
60	998	0,114	0,105	$8,63 \times 10^{-4}$
75	1023	0,152	0,145	$2,00 \times 10^{-3}$
90	1048	0,234	0,233	$4,20 \times 10^{-3}$
105	1073	0,373	0,395	$6,90 \times 10^{-3}$
120	1098	0,664	0,624	$7,67 \times 10^{-3}$
135	1123	0,854	0,832	$5,79 \times 10^{-3}$
150	1148	0,950	0,970	$3,32 \times 10^{-3}$

A velocidade de reação diminui entre as temperaturas de 1098 e 1148 K. Essa diminuição está associada a diferentes etapas de formação do silicato Sr_2SiO_4 . Ao se colocar o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm em temperaturas entre 1098 e 1148 K, além da formação e nucleação, há também o crescimento dos núcleos por sobreposição.

No entanto, ao se fixar o intervalo de tempo para qualquer um dos valores apresentados na tabela 9, observou-se que a velocidade global de reação é sempre crescente com a temperatura. No entanto, entre 1098 e 1148 K a velocidade global de reação cresce a uma menor taxa quando comparada a temperaturas inferiores devido à energia liberada no processo exotérmico de cristalização.

Na tabela 10 sumarizam-se os valores de do grau de avanço relativo observado e obtido pelo modelo e também a velocidade global de reação segundo os respectivos valores de tempo e temperatura para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm.

Tabela 10. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,063-0,200 mm.

Tempo/min	Temperatura/K	Grau de avanço relativo		Velocidade de reação/min ⁻¹
		Observado	Modelo	
10	898	0,0898	0,106	$1,88 \times 10^{-4}$
20	923	0,104	0,111	$2,36 \times 10^{-4}$
30	948	0,134	0,118	$2,97 \times 10^{-4}$
45	973	0,132	0,127	$4,14 \times 10^{-4}$
60	998	0,146	0,141	$5,73 \times 10^{-4}$
75	1023	0,161	0,159	$7,90 \times 10^{-4}$
90	1048	0,180	0,183	$1,08 \times 10^{-3}$
105	1073	0,219	0,216	$1,45 \times 10^{-3}$
120	1098	0,269	0,260	$1,92 \times 10^{-3}$
135	1123	0,309	0,320	$2,48 \times 10^{-3}$
150	1148	0,395	0,399	$3,10 \times 10^{-3}$
165	1173	0,501	0,503	$3,74 \times 10^{-3}$
180	1198	0,644	0,637	$4,35 \times 10^{-3}$
225	1273	0,962	0,930	$3,89 \times 10^{-3}$

A tabela 10 mostra pequenas diferenças entre os valores de grau de avanço relativo observado e determinado pelo modelo proposto por meio da equação (6) mostrado na abertura da seção 3.

A velocidade de reação também decresce com a temperatura entre 1173 e 1198 K. Essa observação é compatível com o fato de não se observar picos de difração atribuídos ao SrCO_3 relativamente intensos, isto é, ao contrário do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm que apresentou uma mistura de fases reagentes e

produtos, no caso do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm observa-se maior cristalinidade do produto, o que é evidenciado pelos picos de difração mais intensos atribuídos ao Sr_2SiO_4 na fase monoclinica. O silicato Sr_2SiO_4 apresenta maior estabilidade na fase monoclinica. Esse maior fator entrópico é devido a produção de CO_2 gasoso.

Nas tabelas 9 e 10 observa-se que para o sistema SrCO_3 com SiO_2 0,063-0,200 mm a velocidade de reação é menor em relação a velocidade de reação para o sistema SrCO_3 com SiO_2 0,05-0,200 mm.

Na tabela 11 resumam-se os valores de do grau de avanço relativo observado e do modelo e também a velocidade global de reação segundo os respectivos valores de tempo e temperatura do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,200 mm.

Tabela 11. Grau de avanço relativo e velocidade global de reação para o sistema $\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$ 0,035-0,070 mm.

Tempo/min	Temperatura/K	Grau de avanço relativo		Velocidade de reação/min ⁻¹
		Observado	Modelo	
10	898	0,0837	0,0987	$1,46 \times 10^{-4}$
20	923	0,100	0,102	$1,81 \times 10^{-4}$
30	948	0,116	0,107	$2,24 \times 10^{-4}$
45	973	0,121	0,115	$3,06 \times 10^{-4}$
60	998	0,132	0,126	$4,18 \times 10^{-4}$
75	1023	0,134	0,140	$5,71 \times 10^{-4}$
90	1048	0,162	0,161	$7,78 \times 10^{-4}$
105	1073	0,196	0,189	$1,06 \times 10^{-3}$
120	1098	0,242	0,228	$1,42 \times 10^{-3}$
135	1123	0,271	0,283	$1,89 \times 10^{-3}$
150	1148	0,398	0,358	$2,49 \times 10^{-3}$
165	1173	0,398	0,463	$3,20 \times 10^{-3}$
180	1198	0,616	0,608	$4,01 \times 10^{-3}$
225	1273	0,989	0,961	$4,43 \times 10^{-3}$

A tabela 11 mostra diferenças maiores entre os valores de grau de avanço relativo observado e determinado pelo modelo proposto por meio da equação (6) mostrado na abertura da Seção 3 em relação ao sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm. Essa discrepância é atribuída a um erro experimental de pesagem depois da síntese. As pesagens após a síntese dos sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm foram feitas depois de transcorrido um

tempo maior após a síntese em relação ao tempo de pesagem do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm.

O maior tempo transcorrido entre a síntese e a pesagem pode significar uma absorção de umidade atmosférica. Isso acarreta em aumento de massa do sistema o que implica em valores de grau de avanço relativo subestimados. Esse efeito é mais pronunciado à medida que a síntese ocorre em maiores temperaturas, pois a perda de massa é maior.

Neste caso a velocidade de reação é sempre crescente com a temperatura, mas a variação da velocidade com o tempo se torna menor entre 1198 e 1273 K. Essa observação também é compatível com o fato de não se observar picos de difração SrCO_3 relativamente intensos, ou seja, ao contrário do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm que apresentou uma mistura de fases reagentes e produtos, no caso do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm observa-se maior cristalinidade do produto em razão da presença dos picos de difração atribuídos ao Sr_2SiO_4 na fase monoclinica. Assim como no caso do sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm, embora a cristalização seja um processo exotérmico, o processo de formação e cristalização é dirigido por fator entrópico maior do que o fator entálpico em razão da formação de CO_2 gasoso.

De maneira geral pode-se entender a formação do Sr_2SiO_4 a partir da sílica 0,05-0,200 mm a partir da formação e crescimento de núcleos com partículas de reagentes entre os núcleos ou sobre os núcleos, o que acarreta a diminuição de velocidade de reação observada.

No caso da formação do Sr_2SiO_4 a partir das outras duas sílicas (0,063-0,200 mm e 0,035-0,070 mm) pode-se entender a formação do Sr_2SiO_4 a partir da

formação da maioria dos núcleos com poucas partículas reagentes entre os núcleos e também sobre os núcleos.

Espera-se que a síntese do Sr_2SiO_4 a partir da sílica 0,05-0,200 mm tenha uma energia de ativação maior em relação a síntese do mesmo silicato a partir das outras duas sílicas.

3.1.3.3 Propriedades do modelo

A função sigmoide definida pela equação (17) converge quando tempo tende ao infinito. O limite quando $t \rightarrow \infty$ na equação (17) mostra que o grau de avanço relativo tende a um valor constante e na equação (18) a velocidade de reação tende a zero.

O modelo desenvolvido na abertura da seção 3 apresenta as seguintes propriedades:

1. É unívoca. Para cada par de valores de tempo e temperatura diferente, deve apresentar um único valor para o grau de avanço relativo.

Ao se fixar o valor de uma das variáveis independentes e variar-se a outra dentro do limite experimental, é possível obter dois ou mais valores iguais para o grau de avanço relativo.

Dentro das condições experimentais que as sínteses foram conduzidas é possível fixar um valor de temperatura constante e variar o tempo de síntese arbitrariamente para se obter o grau de avanço relativo, desde que esse tempo esteja dentro do intervalo experimental.

Para verificar esse fato, conduziu-se para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm a síntese a 800°C por 45 minutos. Fixando esses pontos na equação (17)

encontra-se o grau de avanço relativo 0,189 teórico. Experimentalmente verificou-se que o grau de avanço relativo é de 0,180. Essa diferença é de 4,8%.

Dentro do intervalo experimental o modelo prevê o grau de avanço relativo para qualquer tempo e temperatura.

2. É finita. Os valores do grau de avanço relativo só podem estar compreendidos entre os valores 0 e 1 como exige a equação (6).

Quando se faz tempo e temperatura tenderem o infinito na função sigmoide da equação (16) observa-se que o grau de avanço tende à unidade.

3. É contínua. O intervalo entre dois pontos da curva de $\xi(t, T)$ em função de tempo e temperatura deve pertencer à curva.

4. O expoente $1/n$ não representa um nível de dependência do grau de avanço maior ou menor em relação a tempo e temperatura. Assim, n é a quantidade de variáveis independentes. Se uma grandeza varia em relação a duas ou mais outras, nenhuma delas é privilegiada.

5. É derivável. Embora as reações tenham sido conduzidas em temperatura constante, o modelo prevê a possibilidade de se determinar o grau de avanço relativo em pares de tempo e temperatura diferentes em relação aos pares experimentais. Dessa forma, o grau de avanço relativo em função de tempo e temperatura é derivável em relação a tempo e temperatura.

Ao se diferenciar ξ na equação (19) duas vezes em relação a t e duas vezes em relação a T , encontra-se:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} = \frac{1}{\Gamma^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (19)$$

A equação (19) é uma equação diferencial parcial que em Mecânica aplica-se para o movimento ondulatório unidimensional.[95] A origem dessa equação diferencial remonta ao problema da corda vibrante.[96]

A mesma forma se aplica para a cinética de reações em estado sólido, pois a equação de velocidade é a solução de duas funções de variáveis separadas, isto é, ξ é o produto de uma função apenas de T e de uma função apenas de t . A equação de velocidade se escreve de maneira geral como:

$$\xi = f(t)f(T) \quad (20)$$

A partir da equação (16):

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial T^2} = f(t) \frac{\partial^2 f(T)}{\partial T^2} \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = f(T) \frac{\partial^2 f(t)}{\partial t^2} \quad (22)$$

Substituindo-se as equações (21) e (22) na equação (19), tem-se:

$$f(t) \frac{\partial^2 f(T)}{\partial T^2} = \frac{1}{\Gamma^2} f(T) \frac{\partial^2 f(t)}{\partial t^2} \quad (23)$$

Nas equações (19) e (23), Γ é a constante de proporção que relaciona os membros dessas equações.

Aplicando-se a equação (23) e tomando-se os pontos experimentais de tempo e temperatura, determina-se a constante de proporção Γ^2 na figura 16.

Observa-se da figura 16 que a relação entre as duas derivadas segundas é linear. Também se observa um intervalo entre os pontos bem maior para o caso das reações conduzidas com a sílica 0,05-0,200 mm em relação às demais. Isso decorre do maior grau de inclinação da curva sigmóide, representado por b em K^{-1} e, por conseguinte, maiores energias de ativação.

Figura 16. Relação entre as derivadas de segunda ordem das funções que definem a equação do grau de avanço relativo.

Os valores numéricos das derivadas reportados na figura 16 foram obtidos a partir da diferenciação das funções $f(t)$ e $f(T)$ pelo software Origin 2016.(32-bit).

A constante Γ é o fluxo térmico das reações e é a relação entre a taxa de aumento da temperatura de reação em relação ao tempo e seu valor é constante para cada reação. Pode se observar também que:

$$\Gamma = \frac{a}{b} \quad (24)$$

Como a e b são constantes características fornecidos pelos modelos, então se conclui que Γ é de fato constante. Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm a relação a/b é $1,668 \text{ K min}^{-1}$. Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm a relação a/b é $1,661 \text{ K min}^{-1}$. Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm a relação a/b é $1,648 \text{ K min}^{-1}$.

Todos esses valores são semelhantes aos valores de Γ determinados a partir do gráfico da figura 16.

3.1.3.4 Velocidade de Reação e Processos

O modelo sigmoidal de crescimento do grau de avanço em relação ao tempo foi descrito na literatura, como por exemplo, para reações de cristalização.[97],[98] A derivação do grau de avanço em relação ao tempo nos fornece a velocidade de reação em uma temperatura constante.

A velocidade de reação para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm aumenta com o tempo, mas diminui entre 120 e 150 minutos. Já para os sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais 0,035-0,070 mm a velocidade de reação sempre aumenta com o tempo, mas de forma menor entre 180 e 225 minutos (figura 17). Cada ponto representa uma temperatura diferente de 898 a 1273 K.

Figura 17. Velocidades de reação em função do tempo.

Associa-se a taxa de variação da velocidade em relação ao tempo às etapas formação, nucleação e sobreposição de núcleos. Esse procedimento objetiva superar a limitação causada pelo fato de não se ter a relação entre a quantidade de partículas, núcleos ou cristais em função do tamanho dessas entidades. A literatura descreve a relação entre essas grandezas assim como a elucidação de mecanismos a partir de técnicas de caracterização como espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis).[99]

Para todos os sistemas a etapa lenta da reação se revela entre 10 e 60 minutos e a variação da velocidade de reação varia de forma aproximadamente linear. Isso indica a formação de ligações Sr-O-Si a partir da difusão dos íons Sr^{2+} dos retículos cristalinos do SrCO_3 . A formação de tais ligações não depende do tipo de sílica.

Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm a velocidade varia mais rapidamente entre 75 e 105 minutos de forma aproximadamente linear. Para os sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm a velocidade varia a uma taxa maior entre 75 e 150 minutos. Neste caso, a velocidade de reação aumenta devido ao aumento da área superficial causado pela eliminação de CO_2 . Associa-se esse fato à nucleação das partículas de silicato.

Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm vê-se que a velocidade tem um ponto de máximo em 108 minutos e decresce após esse período. Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm a velocidade tem um ponto de máximo em 176 minutos e decresce após esse período. Para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm a velocidade é sempre crescente no intervalo entre 180 e 225 minutos,

embora teoricamente pela relação $a_0 - at = 0$ (tabela 8), a velocidade máxima ocorre em 194 minutos.

O crescimento dos núcleos é alcançado até que a interface de cada núcleo começa a se sobrepor. Nos pontos onde esses núcleos se cruzam, a interface de reação é diminuída ou eliminada.

O modelo apresentado aqui independe de um método de análise térmica e independe de uma taxa de aquecimento, pois a taxa que um equipamento termoanalítico fornece à amostra não é igual à taxa de aquecimento interno da amostra e também não depende de uma *ordem de reação*. Interpreta-se aqui que a temperatura é aquela na qual os reagentes são colocados e não representa necessariamente a temperatura dos reagentes.

O grau de formação do Sr_2SiO_4 não se relaciona com a intensidade picos de difração observados nos difratogramas das figuras 5, 8 e 10. Na figura 5, não se observou que esse aumento da intensidade está relacionado com o aumento do grau de avanço da reação. Isso se dá porque a difratometria de raios x observa a cristalinidade de sólidos. O fato de haver picos de difração do SrCO_3 muito mais intensos do que os planos do Sr_2SiO_4 significa apenas que a quantidade de partículas cristalinas do SrCO_3 é maior do que a quantidade de partículas cristalinas do Sr_2SiO_4 , embora a quantidade total de Sr_2SiO_4 seja maior em relação ao SrCO_3 quando se alcança uma temperatura de reação de 875°C . Portanto, entende-se a formação do Sr_2SiO_4 não apenas como um processo de nucleação de partículas, mas sim da formação das ligações Sr-O-Si a partir da difusão dos íons Sr^{2+} dos retículos de SrCO_3 . Isso é evidenciado indiretamente a partir da perda de massa dos reagentes pela formação do CO_2 . Pode-se esperar que as ligações Sr-O tenham

inicialmente um caráter mais covalente e um caráter mais iônico à medida que se eleva a temperatura de síntese.

3.1.3.5 Constante cinética e Energia de Ativação

Os parâmetros adimensionais determinados a partir das funções sigmóides não possuem significado físico e representam apenas o ajuste dos pontos à curva. Já os parâmetros a e b com dimensões min^{-1} e K^{-1} possuem significado físico. Ambos representam o grau de inclinação das curvas: quanto mais inclinada as curvas, maiores serão os seus valores. Uma curva mais inclinada em relação à outra, comparando-se um mesmo parâmetro b , por exemplo, indica que pode exigir maior energia para se formar produto.

O parâmetro b nas equações (17) e (18) tem dimensão K^{-1} . Como a energia de ativação é proporcional à $d\ln k/dT$, admite-se neste trabalho que b seja a definição dessa derivada:

$$b \equiv \frac{d\ln k}{dT} \quad (25)$$

Isola-se o parâmetro b na equação de velocidade. A taxa de variação instantânea da constante cinética em relação a temperatura é dada por:

$$\frac{d\ln k}{dT} = b \ln 10 \quad (26)$$

Integrando-se a equação 26, tem-se:

$$\int_{\ln k_0}^{\ln k} d\ln k = b \ln 10 \int_{T_0}^T dT$$

$$\frac{k_1}{k_0} = e^{b \ln 10 (T - T_0)} \quad (27)$$

O próximo passo é verificar se a equação (27) segue o padrão de Arrhenius, uma vez que a literatura descreve relações entre a constante cinética e a temperatura que não seguem esse padrão.[100],[101]

Na equação (27) se faz necessário definir as constantes de integração T_0 e k_0 .

No caso de reações em estado sólido e considerando-se o modelo sigmoide, k_0 representa a constante cinética em termos de todos os átomos ou partículas que compõe o sistema inicialmente em $t = 0$:

$$k_0 = \left(\frac{df(t)}{dt} \right)_{t=0} N_{total} \quad (28)$$

Considerando-se o modelo sigmoide, k_0 é dado por:

$$k_0 = a \frac{A 10^{a_0} \ln 10}{(1 + 10^{a_0})^2} N_{total} \quad (29)$$

Nas equações (28) e (29), N_{total} representa o número total de partículas que compõe o sistema reagente inicialmente. Em estado sólido os átomos que formam as partículas não apresentam a mesma liberdade de movimento que as moléculas no estado líquido ou gasoso. A única maneira de se formar produtos a partir de uma mistura de reagentes em fase sólida é os átomos vibrarem com frequências e amplitudes cada vez maiores à medida que se aumenta a temperatura. Já a constante T_0 representa a temperatura inicial do experimento. Harcourt e Esson atribuem T_0 ao zero absoluto de temperatura.[101]

Define-se k_1 como sendo a constante cinética de formação em termos da quantidade de partículas determinante para a formação de produtos numa dada temperatura e tempo:

$$k_1 = \left(\frac{df(t)}{dt} \right)_{t>0} N \quad (30)$$

Na equação (30), $f(t)$ é a função dependente apenas do tempo na equação do grau de avanço relativo e relaciona-se com $A_1 + \frac{A}{1 + 10^{a_0 - at}}$.

Considerando-se o modelo sigmoide, k_1 é dado por:

$$k_1 = a \frac{A 10^{a_0 - at} \ln 10}{(1 + 10^{a_0 - at})^2} N \quad (31)$$

Nas equações (29) e (31), k_0 e k_1 não representam a constante cinética, que é obtida a partir da razão entre a quantidade de produtos, N (partículas, núcleos ou cristais) e o número total de partículas inicial dos reagentes (N_{total}). Essa razão é representada pela equação (32), obtida a partir da relação das equações (29) e (31) para o modelo sigmoide:

$$\frac{N}{N_{total}} = \frac{k_1}{k_0} \frac{(1 + 10^{a_0 - at})^2 10^{at}}{(1 + 10^{a_0})^2} \quad (32)$$

A razão N/N_{total} na equação (32) define a probabilidade em um espaço finito equiprovável, isto é, o número de casos favoráveis N para formação de produtos e o número total de casos possíveis N_{total} definido pelo número total de átomos ou partículas que compõe o sistema.

Segundo a equação (27), a razão k_1/k_0 é $e^{b \ln 10 (T - T_0)}$. Substitui-se essa relação na equação (32) e multiplica-se pela derivada do fator de tempo, $f'(t)$.

$$k = \frac{N}{N_{total}} \frac{df(t)}{dt} = e^{b \ln 10 (T - T_0)} \frac{(1 + 10^{a_0 - at})^2 10^{at}}{(1 + 10^{a_0})^2} a A \ln 10 \frac{10^{a_0 - at}}{(1 + 10^{a_0 - at})^2}$$

Fazendo-se a aproximação de $10^{a_0} / (1 + 10^{a_0})^2 \approx 10^{-a_0}$, quando $a_0 \gg 0$, tem-se:

$$k = A 10^{-a_0} a \ln 10 e^{b \ln 10 (T - T_0)} \quad (33)$$

A equação (33) é independente do tempo e função apenas da temperatura. A constante k representa a proporção de partículas que possuem energia maior do que a energia de ativação.

A tabela 12 mostra as constantes cinéticas em cada temperatura para os três sistemas estudados.

Tabela 12. Constantes cinéticas das reações entre SrCO_3 e SiO_2 .

Temperatura / K	k / min^{-1}		
	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$
	0,05-0,200 mm	0,063-0,200 mm	0,035-0,070 mm
898	$1,04 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-4}$
923	$2,42 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-4}$	$5,86 \times 10^{-4}$
948	$5,62 \times 10^{-4}$	$8,69 \times 10^{-4}$	$7,96 \times 10^{-4}$
973	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$
998	$3,02 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$
1023	$7,02 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$
1048	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,15 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$
1073	$3,78 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-3}$
1098	$8,76 \times 10^{-2}$	$5,99 \times 10^{-3}$	$5,04 \times 10^{-3}$
1123	$2,03 \times 10^{-2}$	$8,27 \times 10^{-3}$	$6,85 \times 10^{-3}$
1148	$4,72 \times 10^{-1}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$9,31 \times 10^{-3}$
1173	-	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$
1198	-	$2,17 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-2}$
1273	-	$5,70 \times 10^{-2}$	$4,33 \times 10^{-2}$

Tomando-se o logaritmo natural das constantes cinéticas da tabela 12 e tomando-se o inverso das temperaturas ($1/T$), foram construídos os gráficos de $\ln k$ versus $1/T$ para os três sistemas como se observa da figura 18.

Figura 18. Ajuste de $\ln(k)$ em função de $1/T$ para a formação do Sr_2SiO_4 .

Da figura 18 observa-se que os pontos não seguem necessariamente uma reta (condição de Arrhenius), mas revela uma descontinuidade atribuída aos diferentes processos envolvidos: formação de novas ligações químicas, nucleação e superposição de núcleos.

As constantes cinéticas determinadas neste trabalho foram comparadas com as constantes cinéticas reportados na literatura para as mesmas temperaturas (tabela 13).[102]

Tabela 13. Comparação entre constantes cinéticas.

Temperatura / K		k / min^{-1}		
	Da literatura	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,05-0,200 mm	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,063-0,200 mm	$\text{SrCO}_3+\text{SiO}_2$ 0,035-0,070 mm
973	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$
1023	$1,86 \times 10^{-3}$	$7,02 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$
1073	$3,68 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-2}$	$4,34 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-3}$

As diferenças apresentadas na tabela 13 estão associadas ao critério de aquecimento dos reagentes. Na literatura os reagentes foram submetidos a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Embora os modelos utilizados para determinação das constantes cinéticas sejam diferentes, o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm é o que apresentou constantes cinéticas mais próximas dos valores da literatura.

A literatura carece de fontes para mais comparações entre as constantes cinéticas.

As energias de ativação reportadas na figura 18 representam valores médios das energias de ativação relativos aos processos de formação do silicato Sr_2SiO_4 .

Para reações homogêneas que ocorrem nos estados líquidos e gasosos, espera-se que quanto maior a velocidade de reação menor a energia de ativação. De acordo com a figura 18, o sistema de maior velocidade de reação foi entre SrCO_3 e SiO_2 0,05-0,200 mm e de acordo com as constantes cinéticas da tabela 12, foi o sistema que apresentou a maior energia de ativação quando comparado com os demais sistemas.

Isso ocorre porque nos estados líquidos e gasosos, átomos ou moléculas apresentam movimentos de translação, e quanto maior a temperatura, maior será a velocidade média das partículas. A probabilidade de átomos ou moléculas reagentes se encontrarem é maior.

Já em estado sólido os átomos (ou íons) e moléculas estão organizados em retículos cristalinos ou por extensas redes de ligações covalentes e apresentam movimentos de vibração. À medida que a temperatura aumenta a amplitude das oscilações também deve aumentar o que acarreta diminuição da velocidade de

oscilação. A probabilidade de átomos ou moléculas reagentes se encontrarem é menor, o que exige maior energia de ativação.

Enquanto nas reações homogêneas a probabilidade de colisões entre os reagentes é definida pela velocidade de translação de átomos ou moléculas, nas reações em estado sólido a probabilidade de formação de novas ligações é definida pela expansão térmica dos reagentes. Quanto maior a temperatura, maior o livre caminho médio para átomos ou íons.

O sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm apresentou energia de ativação maior em relação aos outros dois sistemas que necessitaram de temperaturas maiores para que o grau de avanço relativo fosse próximo da unidade. Isso ocorre porque a sobreposição de núcleos das fases α e β para os outros dois sistemas se dá em uma temperatura acima de 875°C .

A interpretação das etapas envolvidas na formação do silicato Sr_2SiO_4 não depende somente de equações, mas também de métodos de caracterização como difratometria de raios x. Como as curvas da figura 19 não seguem um padrão linear, não se pode dizer se há um ou mais pontos de descontinuidade.

A possibilidade de se observar intermediários de reação nas reações em estado sólido é a aplicação da técnica da microscopia eletrônica 4-D de forma que os movimentos em escala atômica possam ser observados.[103],[104]

3.1.3.6 A Constante Cinética a partir da Velocidade de Reação

Vários trabalhos publicados mostram que resultados cinéticos para reações em estado sólido não seguem a equação de Arrhenius e ainda a ausência de justificativas teóricas para sua aplicação. São propostas funções de temperatura não-Arrhenius.[105],[177]-[179].

A fim de se verificar a equação de Arrhenius para reações em estado sólido aplicou-se o método da série de potências de Taylor, cujas aplicações se estendem desde o campo da trigonometria básica e da Física.[106],[107]

Para se aplicar a série de Taylor de uma função da velocidade de reação, verificou-se primeiramente que ela é derivável infinitas vezes e é convergente. Nessa seção, a constante cinética será definida em termos de um polinômio de Taylor a fim de se comparar as energias de ativação obtidas na seção anterior com as energias de ativação obtidas por meio desse polinômio.

Aplica-se a equação (18), que é a equação de velocidade v no desenvolvimento do polinômio de Taylor na vizinhança de $t = 0$, de modo que a constante cinética k é o resultado desse polinômio para o tempo t com a temperatura T constante obtido por aproximação:

$$k = \sum_{n=0}^j \left(B_1 A + \frac{AB}{1 + 10^{b_0 - bT}} \right) \frac{d^n}{dt^n} \left(\frac{10^{a_0 - at} a \ln 10}{(1 + 10^{a_0 - at})^2} \right)_{t=0} \frac{t^n}{n!} \quad (34)$$

Na equação (34), n é a ordem da derivada que varia entre 0 e j .

Com o auxílio de um *software*, [108] puderam-se determinar os valores de k para o polinômio definido na equação (34).

Ao se aplicar a equação (34) observou-se que para o sistema SrCO_3 mais SiO_2 0,05-0,200 mm o polinômio apresenta valores positivos dos termos de k até $n = 7$. Já para os sistemas SrCO_3 mais SiO_2 0,063-0,200 mm e SrCO_3 mais SiO_2 0,035-0,070 mm o polinômio apresenta valores positivos dos termos de k até $n = 4$ e $n = 5$, respectivamente. Ao se fazer ordens de derivação n maiores do que 7, 4 e 5 observaram-se desvios do padrão de decaimento exponencial ao se fazer k versus $1/T$.

Para valores de n maiores do que 10, por exemplo, os termos do polinômio fornecem valores negativos de k , que não possuem significado físico.

A tabela 14 mostra as constantes cinéticas obtidas por meio do polinômio de Taylor.

Tabela 14. Constantes cinéticas das reações entre SrCO_3 e SiO_2 a partir do polinômio de Taylor.

Temperatura / K	k / min^{-1}		
	$\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{SrCO}_3 + \text{SiO}_2$
	0,05-0,200 mm	0,063-0,200 mm	0,035-0,070 mm
898	$5,03 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$
923	$8,83 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-4}$
948	$1,56 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$
973	$3,67 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$
998	$8,80 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-4}$
1023	$2,19 \times 10^{-3}$	$7,35 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-4}$
1048	$5,63 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$8,75 \times 10^{-4}$
1073	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$
1098	$3,32 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-3}$
1123	$6,85 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$
1148	$1,27 \times 10^{-1}$	$3,94 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-3}$
1173	-	$5,41 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-3}$
1198	-	$7,32 \times 10^{-3}$	$6,29 \times 10^{-3}$
1273	-	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$

Da tabela 14 observa-se que os valores das constantes cinéticas são menores do que os valores apresentados na tabela 12. A diferença entre os valores de k da

função original da equação 33 na tabela 12 e os valores de k do polinômio de Taylor da equação 34 na tabela 14 representa o resto de Taylor.

A figura 19 mostra a relação entre os valores da constante cinética e o inverso da temperatura absoluta.

Figura 19. Ajuste da constante cinética em função de $1/T$ para a formação do Sr_2SiO_4 .

Observa-se que a constante cinética pelo polinômio de Taylor em função do inverso da temperatura segue um padrão exponencial do padrão de Arrhenius. Os expoentes numéricos na figura 19 correspondem a relação $-E_a/R$.

Observaram-se uma alternância entre termos positivos e negativos para valores de n maiores do que 10 das séries. No entanto, apenas os primeiros valores positivos foram levados em conta. A partir do termo negativo, os coeficientes de correlação reportados na figura 20 diminuem.

A ordem de derivação n pode representar o número de etapas na formação do silicato. Porém, não se puderam verificar quais são essas etapas.

Ao se tomar o logaritmo natural dos valores da constante cinética faz-se a relação com o inverso da temperatura, como se pode observar na figura 20.

Figura 20. Ajuste de $\ln(k)$ em função de $1/T$ para a formação do Sr_2SiO_4 a partir do polinômio de Taylor.

Os maiores desvios dos pontos da reta observados na figura 20 em relação a figura 18 estão associados às aproximações devido ao polinômio da equação 34. No entanto, os pontos se ajustam de forma aproximada a uma curva exponencial quando k é função do inverso da temperatura de acordo com a figura 19.

Os valores das energias de ativação reportados na figura 20 são próximos dos valores reportados na figura 18.

Conclui-se que a relação entre a constante cinética e a temperatura segue o padrão de Arrhenius para reações em estado sólido. A aproximação pelo polinômio de Taylor não serve para determinação das constantes cinéticas. O objetivo dessa subseção é a verificação da condição de Arrhenius para reações em estado sólido.

3.1.3.7 As Condições de Síntese

Para concluir essa seção deve-se lembrar que a temperatura de síntese não representa necessariamente a temperatura dos reagentes. De fato, em um sistema heterogêneo, dois sólidos com propriedades físicas distintas absorvem e conduzem calor de maneiras diferentes. Não é possível afirmar se em toda a mistura a temperatura é a mesma e isso decorre da porosidade, da distância entre as partículas e do contorno dos grãos.

Esse calor é o resultado do aquecimento do ar no interior da mufla que aquece o sistema principalmente por condução térmica. Para a formação de produtos, uma propriedade intensiva como o grau de avanço relativo é mais apropriado para descrever o avanço da reação em termos quantitativos. Mas não é possível saber o quanto desse calor contribui para aumento da energia interna do sistema, pois parte dessa energia é refletida ou mesmo emitida na forma de radiação devido à temperatura de síntese, ou como calor de reação.

Surge então uma diferença na energia de ativação determinada a partir do sistema homogêneo e a partir do sistema heterogêneo. À temperatura ambiente, quer seja homogêneo ou heterogêneo, o sistema possui uma energia cinética média associada ao movimento translacional ou rotacional no caso de a mistura ser homogênea ou ao movimento vibracional no caso de a mistura ser heterogênea.

No entanto, ao se elevar a temperatura desses dois tipos de sistema, a energia cinética média numa mistura homogênea também aumenta em média. Mas no sistema sólido-sólido, átomos geralmente estão unidos por ligações iônicas e covalentes (ou ainda por forças intermoleculares) e são representadas por energias de ligação. O calor é transmitido átomo por átomo por meio dessas ligações, que podem ser representadas por “molas”. Essa abordagem pode ser desprezada para a

mistura homogênea, pois o tempo de colisão entre dois átomos ou moléculas é muito curto.

As reações homogêneas ocorrem em intervalos de temperatura muito inferiores em relação às reações heterogêneas e também com temperaturas muito inferiores.

A energia de ativação é determinada usando-se o modelo desenvolvido neste trabalho a partir da temperatura de síntese e não da temperatura da amostra.

O padrão de Arrhenius é uma lei geral que em estado sólido pode descrever, por exemplo, a concentração de vacâncias segue um padrão exponencial com o inverso da temperatura[109] que também é observado para a condutividade eletrônica e iônica e para a concentração de vacâncias de oxigênio.[110] A energia de ativação é a energia necessária para romper ligações, mas por outro lado, a energia térmica compete com a energia de ativação e quando essa energia térmica é alta o suficiente, átomos ou íons podem se deslocar de suas posições iniciais.

As reações em estado sólido devem seguir o padrão de Arrhenius, segundo os resultados deste trabalho e também segundo a literatura destacada na Introdução. Segundo a literatura, as medidas termo analíticas tem como base a determinação da entalpia e a entalpia por definição é a soma da energia interna mais pressão vezes o volume. Essa energia interna é o resultado das ligações entre os átomos que constituem o sólido formado e o termo pressão vezes o volume é a trabalho de expansão ou contração do meio pela formação desse produto.

A lei de distribuição de Boltzmann é uma lei geral proporcional a $e^{-E/RT}$, onde E é a soma das energias de translação, rotação, vibração, de interação entre as moléculas e campos, ou ainda outras.[111] Ainda que não haja os modos de translação ou mesmo rotação e ainda que uma alta velocidade de reação não signifique necessariamente uma alta constante cinética, não se pode desprezar os

modos vibracionais e de interação entre átomos e íons em estado sólido. Portanto, o padrão de Arrhenius também descreve as reações em estado sólido.

Ainda que a temperatura de síntese seja considerada constante, ela não é necessariamente constante durante a abertura da mufla para inserção ou retirada do sistema reagente. Além disso, ao se colocar o sistema dentro da mufla, a temperatura leva certo tempo para alcançar a temperatura de síntese programada. Esse tempo é sempre maior quanto maior é a temperatura programada, mas ainda assim o grau de correlação entre as medidas de grau de avanço previsto pelo modelo e as medidas observadas a partir da perda de massa mostram uma concordância razoável conforme os coeficientes de correlação apresentados na figura 16.

O grau de avanço relativo não carrega consigo informações como o tamanho de partículas ou mesmo a área superficial. Esses fatores só poderiam ser determinados depois de resfriado o sistema após a reação e não se poderia determiná-los nas temperaturas de síntese. Como aproximação deveria se considerar desprezível a variação desses dois fatores com a temperatura de síntese.

Embora se fizesse referência ao tamanho inicial das partículas de sílica não se observou uma relação desses tamanhos com a cinética das reações.

Observa-se que tanto velocidade de reação quanto constante cinética são duas grandezas definidas nas mesmas unidades do inverso do minuto (min^{-1}). No entanto, a velocidade de reação é determinística, isto é, pode-se saber a velocidade e a composição dos sistemas em qualquer instante entre os intervalos de tempo experimentais. Já a constante cinética é probabilística e representa a proporção do número de partículas com energia suficiente para ultrapassar a barreira representada pela energia de ativação.

3.2 Estudo de $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ por Métodos Alternativos

Nesta Seção os resultados serão descritos a partir de cada método de síntese individual. Na última subseção será feita o estudo espectroscópico dos silicatos a partir dos espectros de excitação e emissão fotoluminescente.

O grau de substituição x na fórmula do silicato é dado por:

$$\frac{2-x}{x} = \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{Zn}}} \frac{P_{\text{Zn}} \%}{P_{\text{Mn}} \%} \quad (35)$$

Na equação (35), $P_{\text{Zn}}\%$ e $P_{\text{Mn}}\%$ representam o percentual em massa de zinco e manganês, respectivamente, determinados por espectrometria de absorção atômica e M_{Mn} e M_{Zn} representam as massas molares de manganês e zinco, respectivamente.

Por espectrometria ótica com emissão de plasma determinou-se que a concentração de íons zinco em solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ é de 0,509 mol/L.

Após deixar a mistura heterogênea de um dia para outro em repouso, o pH da solução foi medido em todos os casos de dopagem ou não dopagem. A tabela 15 mostra a relação entre as dopagens teóricas e o pH da solução.

Tabela 15. pH da solução resultante das reações de precipitação.

Dopagem teórica / %	pH
0	6,6
1	6,3
2	6,3
3	6,2
4	6,1
5	6,4

De acordo com a tabela 15, a concentração de íons H^+ das soluções após as reações de precipitação e envelhecimento aumenta por um fator 10^8 em relação a concentração inicial da solução de silicato de sódio, antes da adição de íons Zn^{2+} . Isso evidencia que os íons Zn^{2+} atuam como aquaácidos.

Em relação à dopagem com manganês, a fim de se obter íons $Mn(II)$ utilizou-se atmosfera redutora conforme descrito na seção 2, pois durante a calcinação o manganês pode sofrer oxidação.[112]

3.2.1 Reações em Estado Sólido

3.2.1.1 Espectrometria de Absorção Atômica e Perda de Massa

Por espectrometria de absorção atômica determinou-se o percentual em massa de zinco e manganês nas amostras de silicato de zinco obtidas através das reações em estado sólido (tabela 16).

Tabela 16. Concentração de manganês em amostras de silicatos de zinco obtidos por reações em estado sólido.

% em mol de Mn (teórico)	% em massa de Zn	% em massa de Mn	Grau de substituição x	% em mol de Mn (Experimental)
0	41,6	0,004	0,0002	0,01
1	41,0	0,777	0,0441	2,21
2	43,3	1,411	0,0747	3,73
3	34,4	2,489	0,1586	7,93
4	28,7	3,991	0,2840	14,2
5	27,9	4,739	0,3363	16,8

A caracterização por espectrometria de absorção atômica revela que após a calcinação sob atmosfera redutora de H_2/N_2 igual a 5% em volume a $1100^\circ C$ por até

1 hora, o percentual em mol de íons Mn(II) aumenta em relação as quantidades iniciais de manganês.

Esse aumento no percentual de Mn(II) se deve à diminuição da quantidade de Zn(II) durante as reações em estado sólido. Reportou-se na literatura a perda de zinco associada com a decomposição do ZnO em zinco gasoso e gás oxigênio, de acordo com a reação:[113],[114]

A fim de se verificar em qual etapa essa perda de zinco é mais acentuada, conduziram-se três experimentos. Calcinou-se duas vezes a mistura de ZnO, SiO₂ e MnCO₃ em quantidades estequiométricas e nas mesmas condições relatadas na Seção 2. Antes e depois de cada calcinação mediu-se a massa da mistura. O último experimento consistiu em medir a massa antes e depois da calcinação sob atmosfera redutora de H₂/N₂ igual a 5% em volume.

Utilizaram-se massas iniciais de mistura reagente em relação às massas reportadas na Seção 2 a fim de se obter maior precisão no percentual de perda. Não se aplicou a técnica da termogravimetria devido à possibilidade de danos ao aparelho causados pelos vapores de Zn e ZnO.

A tabela 17 mostra o resultado da perda de massa devido à calcinação da mesma mistura reagente de ZnO, SiO₂ e MnCO₃.

A perda de massa é descontada do valor de perda devido à decomposição do MnCO₃ em MnO e CO₂. O percentual em massa relatado na tabela 17 está associado ao Zn, pois a perda associada ao CO₂ é menor.

Tabela 17. Determinação da perda de zinco a partir da reação em estado sólido entre ZnO, SiO₂ e MnCO₃ após a primeira calcinação.

Massa da amostra / g		Percentual em massa da perda de Zn / %	
Percentual	Antes da calcinação	Depois da calcinação	
teórico de Mn / %			
0	1,5102	1,4723	2,51
1	1,9533	1,8720	3,77
2	1,8978	1,8342	2,57
3	1,8997	1,8279	2,61
4	1,9689	1,8869	2,60
5	1,9497	1,8612	2,59

Após a segunda calcinação não se observou perda de massa.

Quando calcinado em atmosfera comum, o manganês é oxidado e dessa forma se faz necessária a atmosfera redutora.

Após a terceira calcinação em atmosfera redutora, observou-se acentuada perda de massa conforme relatado na tabela 18.

Tabela 18. Determinação da perda de zinco a partir do produto calcinado sob atmosfera de H_2/N_2 .

Massa da amostra / g		Percentual em massa da perda de Zn / %	
Percentual	Antes da calcinação	Depois da calcinação	
teórico de Mn / %			
0	1,4236	0,8410	40,9
1	1,8711	1,0952	41,5
2	1,7915	1,1744	34,4
3	1,7861	0,9526	46,7
4	1,8864	0,8593	54,4
5	1,7936	0,8179	54,4

Os produtos das calcinações não foram caracterizados, já que o objetivo das calcinações foi de verificar em qual etapa ocorre maior perda de zinco.

A perda de zinco está associada à reação entre o zinco da estrutura do silicato e o gás hidrogênio. O zinco sublimado em contato com o oxigênio após a redução forma novamente o ZnO. Isso foi constatado por difratometria de raios x a partir do sólido branco formado na superfície interna do tubo de quartzo durante a calcinação.

A redução do zinco em atmosfera de hidrogênio foi reportada na literatura:[115]

O oxigênio na estrutura do silicato $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ continua a ter afinidade por H_2 . Nas próximas subseções será verificado se o método de síntese influencia na afinidade do oxigênio da estrutura do silicato por H_2 .

3.2.1.2 Difratometria de raios x

Após a calcinação e redução em atmosfera redutora, os silicatos foram caracterizados por difratometria de raios x. Os difratogramas podem ser observados na figura 21.

Figura 21. Difratomogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês sintetizados por reações em estado sólido.

As reações em estado sólido formaram o silicato $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, fase willemita, de estrutura trigonal conforme os difratogramas da figura 21.

Os difratogramas da figura 21 mostram um pico de difração de baixa intensidade atribuído ao ZnO de estrutura hexagonal (JCPDS 36-1451) em 2θ igual a $36,1^\circ$. A presença do ZnO se deve a homogeneidade dos reagentes como limitação nas reações em estado sólido conforme visto na seção 1.

Também se observa diferenças de intensidade dos picos mais intensos do Zn_2SiO_4 que são atribuídos aos planos (113) e (410), segundo o difratograma da figura 21(g).

Os picos referentes aos planos cristalográficos (121) e (300) mostrados na figura 21(g) aparecem como um único pico nos demais difratogramas e com intensidade relativa bem maior.

A alteração desses picos relacionados aos planos destacados deve-se à formação do MnO_2 de estrutura ortorrômbica (JCPDS 39-375). O pico que se observa na figura 21(g) em $2\theta = 22,0^\circ$ refere-se ao plano (101) dessa estrutura ortorrômbica.

Essa observação constitui outra limitação das reações em estado sólido no que se refere à homogeneidade dos reagentes.

A presença do ZnO que não reagiu deixa parte do manganês para reagir com o gás oxigênio do ar.

Os raios iônicos do Zn(II) e do Mn(II)^2 de coordenação 4 que são 60 e 66 pm, respectivamente.[116].

² Estado de Alto spin.

3.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho para amostras de silicatos dopados com manganês sintetizados a partir de reações em estado sólido fornecem informações sobre as bandas características de ligações Si-O e Zn-O, conforme se observa da figura 22.

Figura 22. Espectros no infravermelho dos silicatos de zinco obtidos por meio de reações em estado sólido dopados com Mn.

A atribuição tentativa das bandas associadas as vibrações das ligações dos átomos no retículo cristalino é reportada na tabela 19.

Tabela 19. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados por meio das reações em estado sólido.

0,01%	2,21%	3,73%	7,93%	14,2%	16,8%	Atribuição tentativa ^{[117]-} [121]
Número de onda / cm ⁻¹						
1081	1076	1076	1076	1074	1074	
975	975	975	975	975	975	ν_3 SiO ₄
930	930	930	930	930	930	
890	889	889	889	887	887	SiO ₄
865	862	860	860	859	859	
795	792		796	794	794	ν_3 SiO ₂
611	611	609	611	615	615	ν_3 ZnO ₄
571	568	568	568	567	567	ZnO ₄
459	459	459	459	461		ν_4 SiO ₄
				469	468	Zn-O
						(estiramento)

Intensidades máximas de banda entre parênteses em termos de transmitância; ν_3 = estiramento assimétrico; ν_4 = deformação assimétrica.

Da tabela 19 observam-se pequenos deslocamentos das bandas de absorção conforme o percentual em mol de dopagem assim como as intensidades do feixe transmitido.

De 1081 a 1074 cm⁻¹, a banda de absorção do modo vibracional ν_3 SiO₄ diminui entre 2,21 e 7,93% e aumenta entre 7,93 e 16,8%. O efeito da dopagem só se

verifica para altos percentuais. Os modos vibracionais em 975 e 930 cm^{-1} não são afetados pela dopagem. De 890 a 887 cm^{-1} , a banda de absorção do modo vibracional $\nu_1 \text{SiO}_4$ varia da mesma forma que o modo vibracional $\nu_3 \text{SiO}_4$.

A energia associada ao modo vibracional $\nu_4 \text{SiO}_4$ não varia de forma significativa e esta banda não foi observada para a dopagem de 16,8%. O efeito da dopagem para esse modo vibracional é pronunciado.

O modo vibracional $\nu_3 \text{SiO}_2$ revela a presença de sílica que não reagiu. A energia do modo vibracional $\nu_3 \text{ZnO}_4$ aumenta mais para as dopagem de 14,2 e 16,8%. Esse efeito pode estar associado à diminuição da massa molar com o aumento da dopagem porque a massa molar do manganês é menor que a do zinco.

Já a energia do modo vibracional $\nu_1 \text{ZnO}_4$ diminui de forma não significativa. A banda associada ao estiramento da ligação Zn-O só foi observada para as dopagens 14,2 e 16,8% e são atribuídas à presença de óxido de zinco.

As bandas associadas ao estiramento da ligação Mn-O em MnO_2 estão abaixo de 500 cm^{-1} . [122] Há superposição das bandas da ligação Mn-O com as bandas do Zn-O e $\nu_4\text{-SiO}_4$.

3.2.2 Reações de Precipitação

3.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Os sólidos resultantes das reações de precipitação foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica. Os resultados estão na tabela 20.

Tabela 20. Concentração de manganês em amostras do silicato precipitado sem tratamento térmico.

% em mol de Mn (teórico)	% em massa de Zn	% em massa de Mn	Grau de substituição x	% em mol de Mn (Experimental)
0	49,9	0,005	0,0002	0,01
1	48,9	0,259	0,0125	0,63
2	50,7	0,480	0,0233	1,11
3	48,3	0,797	0,0385	1,93
4	46,9	0,962	0,0477	2,38
5	48,9	1,446	0,0681	3,40

Nas reações de precipitação, o percentual em mol das dopagens segue uma ordem crescente em relação ao percentual em mol das dopagens teóricas. A determinação de manganês por espectrometria de absorção atômica revela perdas de manganês que estão associadas ao equilíbrio químico estabelecido depois do tempo de envelhecimento da mistura.

O grau de substituição x de zinco por manganês foi determinado a partir da equação (45), segundo a fórmula $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$.

3.2.2.2 Difratometria de raios x

A figura 23 mostra os difratogramas dos silicatos dopados obtidos por reações de precipitação.

Figura 23. Difratogramas dos silicatos dopados com Mn obtidos por reações de precipitação e sem posterior tratamento térmico.

Por difratometria de raios x, silicatos obtidos por reações de precipitação não apresentam ordenamento atômico a longa distância conforme se observa dos difratogramas da figura 23. A fase amorfa pode ser consequência da formação de cadeias extensas contendo os átomos de zinco (ou manganês quando dopado), oxigênio e silício ao longo do sólido e cujo caráter pode ser predominantemente covalente já que os elementos químicos que compõe o silicato apresentam valores de eletronegatividades próximos.

3.2.2.3 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial

A figura 24 mostra os termogramas dos silicatos precipitados dopados com Mn^{2+} sem tratamento térmico prévio como calcinação ou síntese hidrotérmica.

Figura 24. Termogramas dos silicatos precipitados amorfos dopados com Mn.

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostram eventos que ocorrem entre 100 e 450°C e dois principais picos cujas temperaturas variam conforme o grau de dopagem. Segundo a literatura[123], entre 150 e 400°C ocorre a desidroxilação por meio de reações de condensação dos grupos Si-OH. Já os picos mais intensos das curvas DSC são atribuídos à formação da fase willemita (α - Zn_2SiO_4) e o segundo pico, menos intenso, é atribuído à formação da fase β - Zn_2SiO_4 . Após o resfriamento do silicato de zinco cristalino a fase β se converte na

fase willemite, mais estável. Segundo a literatura a temperatura de conversão da fase β para a fase α se dá a 960°C.[124] Essa diferença entre as temperaturas de transição de fase evidencia o efeito do manganês na estrutura e também da síntese por precipitação.

3.2.2.4 Perda de Íons em Solução Aquosa

Estudos a partir da ressonância magnética nuclear permitiram a identificação das estruturas dos silicatos solúveis quando sílica é dissolvida em solução de hidróxido de potássio[125]. Observou-se que a formação de oligômeros e a formação de silicatos monoméricos tende a aumentar com o aumento de temperatura. Presume-se o seguinte equilíbrio em meio aquoso:

Esse equilíbrio é deslocado para a esquerda à medida que se aumenta a temperatura e formação de silicatos monoméricos é proposta:

Na presença de uma base forte como NaOH em solução aquosa, o tetraetilortossilicato (TEOS) apresenta caminho de reação diferente da hidrólise e condensação para formação de partículas sol em meio aquoso.[126]

Há, portanto, diferença entre adicionar solução aquosa de NaOH depois da hidrólise do tetraetilortossilicato e adicionar tetraetilortossilicato sobre solução aquosa de NaOH.

A perda de íons manganês pode ser explicada a partir da figura 25.

Figura 25. Estruturas dos íons zinco e manganês em solução aquosa.[127]

De acordo com a figura 25, tanto o zinco quanto o manganês em solução aquosa possuem número de coordenação 6. No entanto, o zinco apresenta carga atômica de +1,10 e o manganês carga atômica de +0,91. Já o complexo desprotonado $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ apresenta número de coordenação igual a 6 e simetria C_1 com cinco moléculas de água e o OH^- ligado ao átomo central na primeira camada de solvatação.

No caso do zinco, a remoção de um próton do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ conduz a uma estrutura semelhante à simetria C_s com número de coordenação igual a 4. Duas moléculas de água movem-se para a segunda camada de hidratação do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ e são estabilizadas por seis ligações de hidrogênio. Ambas as moléculas de água na segunda camada de solvatação compartilham uma ligação de hidrogênio com OH^- e uma água comum na primeira camada de solvatação, bem como um hidrogênio de qualquer uma das duas águas restantes na primeira camada de solvatação.

As cargas de zinco e manganês não estão localizadas no centro dos íons, mas deslocalizadas sobre os ligantes (H_2O e OH^-). Como consequência, o caráter covalente metal-oxigênio é maior.[128]. Dessa forma, íons manganês e zinco não formarão compostos cristalinos na presença de ânions silicato em solução aquosa por reação de precipitação.

Não só parte da quantidade inicial de manganês, mas também de zinco e silício podem ser perdidos durante a etapa de filtração para obtenção do sólido precipitado de acordo com os equilíbrios químicos estabelecidos. Para contornar esse problema, a mistura deve ser filtrada na temperatura de reação, isto é, 80-90°C.

Outra possibilidade é adicionar um solvente menos polar após o envelhecimento, como o etanol, por exemplo. Porém, neste caso, os íons zinco, manganês e silicato em solução formarão uma segunda fase de partículas precipitadas. Essas partículas precipitadas podem ser homogeneizadas com o sólido precipitado mais facilmente do que a mistura dos mesmos reagentes para reações em estado sólido.

3.2.2.5 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 26 mostra os espectros no infravermelho dos silicatos precipitados amorfos.

Figura 26. Espectros no infravermelho dos silicatos precipitados dopados com Mn sem tratamento térmico.

A atribuição tentativa das bandas associadas às vibrações das ligações dos átomos nos sólidos amorfos é reportada na tabela 21.

Tabela 21. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados por meio das reações de precipitação sem tratamento térmico.

0,01%	0,63%	1,11%	1,93%	2,38%	3,40%	Atribuição tentativa ^{[129]-} [131]
Número de onda / cm ⁻¹						
3369	3325	3401	3338	3420	3349	O-H
						Si-OH
1638	1636	1641	1641	1640	1634	ν_2 H ₂ O
1363				1363	1362	ν_3 HCO ₃ ⁻ (aq)
908	907	908	910	908	910	Si-O
						Si-OH
520	520	524	526	509	526	Zn-O
						(estiramento)

Intensidades máximas de banda entre parênteses em termos de transmitância. M = metal; ν_2 = deformação angular; ν_3 = estiramento simétrico.

Observa-se da tabela 21 a tentativa de atribuição de cinco principais bandas. A banda no intervalo de 3700 a 3000 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação O-H.

A banda destacada em 1634-1641 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular H-O-H da água. Já a banda em 1362-1363 cm⁻¹ é mais intensa no caso da dopagem com 2,38% de manganês e menos evidente para a dopagem em 3,40% e 0,01% e nos demais casos não é observada. Essa banda é atribuída à presença de íons hidrogenocarbonato como resultado da absorção de CO₂ da atmosfera pela água presente nos silicatos.[132],[133]

As bandas intensas em 910 cm^{-1} e $3349\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos da ligação Si-O e O-H ligado ao Si, respectivamente, presentes no tetraedro ortossilicato (SiO_4).[134]

A banda em $509\text{-}526\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à ligação Zn-O no silicato. A posição desta banda pode variar conforme o método de síntese adotado para formação de partículas de ZnO.[135]

A partir dos resultados de perda de massa da análise termogravimétrica do silicato precipitado não dopado, das bandas observada por espectroscopia no infravermelho e das reações em equilíbrio das espécies silicato em meio aquoso, o silicato precipitado tem a estrutura proposta mostrada no esquema 3.

Esquema 3. Silicato precipitado. Os círculos em azul representam os átomos de silício, em vermelho os átomos de oxigênio, em branco os átomos de hidrogênio e em verde os átomos de zinco ou manganês.

Considera-se que a perda de massa observada na análise termogravimétrica seja de água, resultado das reações de condensação dos grupos OH. A determinação da massa molar do precipitado é feita a partir da proporção em massa do Zn_2SiO_4 formada e da massa inicial do precipitado, segundo a reação de decomposição:

3.2.3 Sínteses Hidrotérmicas

3.2.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Por meio de sínteses hidrotérmicas observou-se que a quantidade relativa de manganês (% em mol) aumenta entre as dopagens teóricas 0 e 4%, mas diminui entre 4 e 5%, de acordo com a tabela 22.

Tabela 22. Concentração de manganês em amostras de silicato precipitado que foram submetidos a tratamento hidrotérmico.

% em mol de Mn (teórico)	% em massa de Zn	% em massa de Mn	Grau de substituição x	% em mol de Mn (Experimental)
0	53,3	0,005	0,0002	0,01
1	55,8	0,143	0,0061	0,30
2	50,0	0,389	0,0184	0,92
3	42,3	0,625	0,0346	1,73
4	43,2	0,917	0,0493	2,46
5	55,8	0,804	0,0337	1,69

As quantidades relativas de manganês diminuem em relação aos silicatos amorfos. Isso evidencia que durante a etapa hidrotérmica, parte do manganês ou mesmo do zinco que ainda não estão incorporados à estrutura do silicato podem ser removidos para o meio aquoso.

A solução para esse problema seria realizar uma síntese solvotérmica utilizando-se um solvente menos polar como o etanol, por exemplo.

Outra alternativa é conduzir a reação de precipitação adicionando-se lentamente a solução de Zn^{2+} e efetuar a filtração sem deixar o sistema resfriar e envelhecer de um dia para outro.

3.2.3.2 Difractometria de Raios x

A figura 27 ilustra os difratogramas dos silicatos obtidos por reações de precipitação submetidos a tratamento hidrotérmico.

Figura 27. Difratomogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês submetidos a tratamento hidrotérmico após reação de precipitação.

Ao contrário do que se observou dos difratogramas para a fase willemite, a fase hemimorfita dopada com manganês não apresentou alterações estruturais segundo os difratogramas da figura 27 no que se refere à posição dos picos de difração e suas intensidades.

A estabilidade estrutural é mantida graças à minimização da quantidade de manganês em fase aquosa durante a etapa hidrotérmica. Pode-se observar das

tabelas 20 e 22 que a quantidade relativa de manganês diminui após a etapa hidrotérmica.

A hemimorfita $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ é possui estrutura cristalina ortorrômbica. Os tetraedros SiO_4 estão arranados em folhas compactas. Três dos átomos de oxigênio de cada tetraedro estão ligados a um átomo de silício e dois átomos de zinco e o quarto átomo de oxigênio liga-se a um cátion numa folha adjacente por meio de uma ligação em ponte para formar o grupo Si_2O_7 . Cada um desses dois átomos de zinco constitui um tetraedro de $\text{Zn}(\text{OH})\text{O}_3$ que se ligam por compartilhamento de oxigênio. As moléculas de água se localizam em grandes cavidades circundadas por anéis de SiO_4 conectados e mantidas por ligações de hidrogênio com quatro grupos de Zn-OH-Zn . [136]

3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 28 mostra os espectros de absorção no infravermelho da hemimorfita dopada com manganês.

Figura 28. Espectros no infravermelho dos silicatos dopados com Mn precipitados e submetidos a tratamento hidrotérmico.

A atribuição tentativa das bandas associadas as vibrações das ligações dos átomos na fase hemimorfita é reportada na tabela 23.

Tabela 23. Atribuição tentativa das bandas de absorção para a hemimorfita.

0,01%	0,30%	0,92%	1,73%	2,46%	1,69%	Atribuição tentativa ^[136]
Número de onda / cm ⁻¹						
3433	3428	3427	3423	3424	3425	O-H
1634	1632	1634	1634	1634	1634	ν_2 H ₂ O
1093	1093	1093	1091	1091	1094	Si-O-Si
923	925	924	925	923	925	
867	867	867	866	866	867	Si ₂ O ₇
675	675	675	675	675	675	
594	594	592	594	591	594	Zn-O (estiramento)
553	554	554	554	554	553	
445	444	446	445	441	445	Zn-OH

Intensidades máximas de banda entre parênteses em termos de transmitância. ν_2 = deformação angular.

A banda larga em 3424-3433 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação O-H da ligação hidrogênio entre as moléculas de água. A banda estreita em 1632 e 1634 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular da ligação H-O-H. As seguintes bandas: 1091-1094 cm⁻¹, 923-925 cm⁻¹, 866 e 867 cm⁻¹, 675 cm⁻¹, 591-594 cm⁻¹, 553 e 554 cm⁻¹ e 441-446 cm⁻¹ são atribuídas ao grupo pirossilicato, Si₂O₇.

A atribuição das bandas de 1100 a 441 cm⁻¹ a um único grupo, o Si₂O₇, a partir da literatura é duvidosa quando se leva em conta as considerações estruturais feitas para a hemimorfita no início desta subseção. As tentativas de atribuição são feitas a partir dos modos vibracionais dos silicatos obtidos por reações em estado sólido através das referências [117]-[121].

Segundo a literatura,[137] o material obtido por co-precipitação a partir da solução de sulfato de zinco utilizando metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a hemimorfita exibe a presença de bandas em 1085 e 865 cm^{-1} , características da hemimorfita, depois que os precipitados foram envelhecidos de 24 horas até 120 dias. No presente trabalho a fase hemimorfita só foi observada após o tratamento hidrotérmico.

Tanto a fase hemimorfita como outras estruturas silicato são reportadas na literatura.[138]-[141] Neste trabalho, o método de obtenção da hemimorfita com possibilidade de se obter outras estruturas silicato é mais simples.

3.2.4 Silicatos Calcinados das Reações de Precipitação

3.2.4.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A composição dos elementos determinada por espectrometria de absorção atômica está relatada na tabela 24.

Tabela 24. Concentração de manganês em amostras de silicato calcinado a partir dos silicatos precipitados.

% em mol de Mn (teórico)	% em massa de Zn	% em massa de Mn	Grau de substituição x	% em mol de Mn (Experimental)
0	50,0	0,015	0,0007	0,04
1	46,0	0,212	0,0109	0,55
2	43,8	0,492	0,0264	1,32
3	40,2	1,081	0,0620	3,10
4	18,4	0,967	0,1171	5,89
5	41,7	1,175	0,0649	3,24

Nos silicatos precipitados, calcinados e tratados em atmosfera redutora, observa-se que a perda de zinco é menor em relação aos silicatos obtidos por meio de reações em estado sólido. A atividade do oxigênio da estrutura silicato em relação ao hidrogênio é menor no caso das reações de precipitação quando comparadas às reações em estado sólido.

Uma exceção é observada no caso da dopagem com 5,89% em mol de manganês, isto é, uma dopagem medida maior do que a teórica que é de 4% em mol. Ainda assim essa quantidade a mais de manganês é bem inferior ao caso das dopagens obtidas nas reações em estado sólido.

Essas observações evidenciam uma menor quantidade de óxido de zinco que não reagiu no caso das reações em estado sólido em relação às reações de precipitação.

3.2.4.2 Difratomia de Raios x

Por difratometria de raios x observa-se a formação da fase willemite após calcinação e redução em atmosfera de hidrogênio (figura 29).

Figura 29. Difratomogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês calcinados e reduzidos em atmosfera H_2 a partir dos silicatos obtidos por reação de precipitação.

Os difratogramas da figura 29 revelam que a estrutura formada foi a fase willemita, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$.

Os difratogramas das figuras 29(c)-29(f) revelam que os picos de difração são atribuídos aos planos cristalográficos (101) da estrutura ortorrômbica do MnO_2 (JCPDS 39-375) em $2\theta = 22,0^\circ$, assim como dos silicatos obtidos por reações em estado sólido.

A relação entre as intensidades dos picos atribuídos aos planos cristalográficos (121) e (300) e o percentual em mol de dopagem de manganês não pode ser feita como no caso dos silicatos obtidos por reações em estado sólido.

Os difratogramas da figura 29 mostram um pico de baixa intensidade atribuído ao ZnO de estrutura hexagonal (JCPDS 36-1451) em $2\theta = 36,1^\circ$. A intensidade desse pico é menor que a observada em relação aos difratogramas dos silicatos obtidos por calcinação direta após as reações de precipitação.

3.2.4.3 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 30 mostra os espectros de absorção no infravermelho da willemita obtida por calcinação direta e redução em atmosfera de H_2 a partir dos silicatos precipitados amorfos.

Figura 30. Espectros no infravermelho de silicatos dopados com Mn calcinados a partir dos silicatos precipitados.

A atribuição tentativa das bandas associadas às vibrações das ligações dos átomos na fase willemite é reportada na tabela 25.

Tabela 25. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco calcinados a partir dos silicatos obtidos por reação de precipitação.

0,04%	0,55%	1,32%	3,10%	5,89%	3,24%	Atribuição tentativa ^{[117]-} [121]
Número de onda / cm ⁻¹						
1193	1196	1198	1196	-	1196	N.I.
1074	1074	1071	1071	1070	1071	
975	976	975	978	975	976	ν_3 SiO ₄
931	931	931	931	931	931	
894	891	894	893	894	893	SiO ₄
866	865	862	863	865	863	
794	794	794	794		792	ν_3 SiO ₂
612	618	616	618	611	618	ν_3 ZnO ₄
573	573	571	571	573	571	ν_1 ZnO ₄
	469	469	469		469	Zn-O
458					458	(estiramento)

Intensidades máximas de banda entre parênteses em termos de transmitância. ν_3 = estiramento assimétrico. N. I. = não identificado

Observa-se que o modo vibracional ν_1 do grupo ZnO₄ está presente nos silicatos dopados calcinados a partir dos precipitados amorfos, mas não está presente nos silicatos obtidos por reações em estado sólido. Da mesma forma, a banda em 1193-1198 cm⁻¹ é destacada na tabela 28 com exceção do silicato dopado com 5,89% em mol de manganês.

As bandas em 458 e 469 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Zn-O em óxido de zinco.[142]

Embora as fases willemite sejam observadas para os silicatos obtidos por reações em estado sólido ou calcinados a partir de silicatos amorfos com pequenas diferenças nos picos atribuídos aos planos cristalográficos (121) e (300), o perfil dos espectros no infravermelho revela que os modos vibracionais dos átomos nos retículos cristalinos são diferentes. Observa-se a ausência das bandas em 3400 e em 1640 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento O-H e a deformação angular da água, respectivamente. Esse resultado mostra que há muito pouca ou nenhuma água nessas amostras.

3.2.5 Silicatos Calcinados das Sínteses Hidrotérmicas

3.2.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A composição dos elementos determinada por espectrometria de absorção atômica está relatada na tabela 26.

Tabela 26. Concentração de manganês em amostras de silicatos calcinados a partir da hemimorfita.

% em mol de Mn (teórico)	% em massa de Zn	% em massa de Mn	Grau de substituição x	% em mol de Mn (Experimental)
0	50,00	0,005	0,0002	0,01
1	53,04	0,096	0,0043	0,21
2	46,62	0,247	0,0125	0,63
3	40,33	0,399	0,0233	1,16
4	41,44	0,712	0,0401	2,00
5	51,01	0,462	0,0213	1,07

Observa-se da tabela 26 que a quantidade de manganês é parecida em relação à hemimorfita. A razão disso será discutida na próxima subseção.

De posse das quantidades de manganês determinada por espectrometria de absorção atômica, construiu-se um gráfico desses valores em função da quantidade teórica de manganês para os silicatos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ conforme a figura 31.

Figura 31. Percentual de manganês determinado por espectrometria de absorção atômica *versus* percentual teórico de manganês.

De acordo com a figura 31 existe um limite para a dopagem do manganês na matriz de Zn_2SiO_4 quando se aplica o método das reações por precipitação. Essa limitação é imposta pelo equilíbrio químico do sistema após o período de envelhecimento conforme discutido na subseção 3.2.2.4.

3.2.5.2 Difratometria de Raios x

Por difratometria de raios x observa-se a formação da fase willemita após calcinação da hemimorfita e redução em atmosfera de hidrogênio (figura 32).

Figura 32. Difratogramas dos silicatos de zinco dopados com manganês calcinados e reduzidos em atmosfera H_2 após tratamento hidrotérmico.

Por difratometria de raios x observou-se a formação da fase willemita do silicato dopado com manganês. Neste caso, a willemita obtida a partir da calcinação da hemimorfita apresentou as estruturas mais semelhantes ao padrão JCPDS 37-

1485 do silicato Zn_2SiO_4 e também não se observou pico de difração atribuído ao ZnO como nos casos dos silicatos calcinados a partir de silicatos amorfos e também dos silicatos obtidos por reação em estado sólido.

Especificamente, os picos associados aos planos cristalográficos (121) e (300) não apresentaram alterações nas intensidades como nos casos anteriores. Isso se deve à baixa concentração de manganês nas amostras, o que não ocasiona distorção na rede cristalina.

A menor quantidade de manganês da willemite obtida a partir da calcinação da hemimorfita não pode estar associada à redução com hidrogênio. Sabe-se que a atmosfera redutora de H_2 pode levar à redução do MnO em temperaturas entre 1120 e 1190°C,[143] isto é, temperatura superior à da calcinação seguida da redução. Ainda que isso ocorresse, a quantidade de manganês não deveria se alterar, pois a temperatura de fusão do manganês é 1246°C e sua temperatura de ebulição é 2061°C, isto é, ao contrário do zinco, o manganês não sublima.

A razão dessa menor quantidade está associada ao equilíbrio químico estabelecido após o envelhecimento do precipitado em meio aquoso.

A atividade do oxigênio na estrutura da willemite também é menor em relação à atividade do oxigênio quando a willemite é obtida por reação em estado sólido. Essa evidência é considerada a partir da concentração de manganês na estrutura ser menor do que a concentração teórica. Conclui-se que a quantidade de zinco na estrutura não se altera a partir da redução em atmosfera de H_2 .

3.2.5.3 Espectroscopia no Infravermelho

A figura 33 mostra os espectros no infravermelho da willemita obtida por calcinação da hemimorfita e redução em atmosfera de H_2 dos silicatos precipitados amorfos.

Figura 33. Espectros no infravermelho dos silicatos dopados com Mn calcinados da hemimorfita.

A atribuição tentativa das bandas associadas às vibrações das ligações dos átomos na fase willemita é reportada na tabela 27.

Tabela 27. Atribuição tentativa das bandas de absorção para os silicatos de zinco sintetizados a partir da hemimorfita.

0,01%	0,21%	0,63%	1,16%	2,00%	1,07%	Atribuição tentativa ^{[117]-} [121]
Número de onda / cm ⁻¹						
1074	1086	1083	1081	1070	1084	
975	975	975	975	976	975	ν_3 SiO ₄
928	928	928	928	930	928	
891	890	891	893	898	890	SiO ₄
867	866	867	867	869	866	
611	611	611	611	612	609	ν_3 ZnO ₄
573	573	573	574	574	571	ν_1 ZnO ₄
458	459	459	458	458	459	Zn-O (estiramento)

Intensidades máximas de banda entre parênteses em termos de transmitância; ν_3 = estiramento assimétrico.

A atribuição das bandas feitas para os silicatos calcinados a partir da hemimorfita na tabela 27 tem como base as mesmas referências das seções 3.2.1 e 3.2.3. Da mesma forma que na subseção anterior, observa-se a ausência das bandas em 3400 e em 1640 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento O-H e a deformação angular da água, respectivamente. Esse resultado mostra que há muito pouca ou nenhuma água nessas amostras.

3.2.6 Espectroscopia Vibracional

3.2.6.1 Propriedades Termodinâmicas

O estudo da espectroscopia no infravermelho neste trabalho teve como objetivo inicial determinar as propriedades termodinâmicas dos silicatos dopados e com isso avaliar o efeito da dopagem na contribuição vibracional para a entropia. No entanto, alguns pontos necessitam de melhor esclarecimento sobre esse tema. Um desses pontos é como extrair a informação dos dados espectroscópicos e outro ponto é qual modelo a ser aplicado.

Sobre como extrair a informação dos dados espectroscópicos se faz necessário conhecer a densidade de estados que conduz ao número de modos vibracionais do sólido.[144] A densidade de estados depende por sua vez de propriedades mecânicas do sólido como o módulo de elasticidade de Young.

Sobre o modelo a ser aplicado conhece-se a teoria de Einstein que admite apenas uma única frequência fundamental e a teoria de Debye que admite temperaturas características conhecidas como temperaturas de Debye para cada substância. Ambos os modelos se baseiam na estatística da função de distribuição das frequências. Os desvios do modelo de Debye em relação a resultados experimentais foram observados por Susan W. Kieffer em uma série de artigos.[145]-[149] Tais trabalhos merecem melhor atenção como perspectiva para futuras aplicações nos estudos das propriedades termodinâmicas dos sólidos.

3.2.6.2 Interpretação dos Espectros de Infravermelho

A interpretação dos espectros de absorção no infravermelho tem dois pontos de vista: (1) determinar a simetria de grupo de bandas vibracionais e (2) atribuição

das bandas às vibrações de átomos ou grupos de átomos.[150] Neste trabalho apenas atribuiu-se como tentativa as bandas vibracionais.

Realizou-se a atribuição das bandas com base na literatura. Encontraram-se dificuldades para explicação do deslocamento das bandas em função da substituição dos íons zinco por íons manganês. Também se observou mudanças nas intensidades de absorção de acordo com as substituições.

De fato, os deslocamentos das bandas estão associados a substituições isomórficas, isto é, sem que haja mudanças na estrutura. No entanto, também se observou modificações estruturais a partir dos picos associados aos planos cristalográficos (121) e (300).

O fato de os perfis dos espectros serem diferentes para silicatos sintetizados por uma mesma técnica pode estar associados a fatores como: (a) a massa do cátion; (b) raio iônico e distância entre cátion-oxigênio; (c) a estrutura eletrônica do cátion e (d) força de ligação cátion-oxigênio. Dentre esses quatro fatores estudou-se a estrutura eletrônica dos silicatos dopados com manganês a partir da espectroscopia de fotoluminescência, o que será abordado na próxima subseção. Um estudo mais completo dos espectros de absorção no infravermelho exige o conhecimento dos demais fatores a partir da caracterização por ressonância magnética nuclear de sólidos e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS).

Enquanto existe apenas um isótopo de manganês estável, existem cinco isótopos conhecidos de zinco: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn . O silício apresenta três isótopos: ^{28}Si , ^{29}Si e ^{30}Si [151] As diferentes massas para o mesmo elemento podem acarretar deslocamentos nas posições das bandas. Como o manganês apresenta

apenas um isótopo estável, não se pode concluir que o efeito de dopagem esteja associado ao deslocamento das bandas.

Outra dificuldade na interpretação dos espectros de absorção no infravermelho dos silicatos vem da própria substituição de íons zinco por íons manganês. Assim, como o silício, zinco e manganês ocupam sítios de simetria tetraédrica, T_d . O resultado pode ser a superposição das interações vibracionais ou ainda um efeito de distorção dos tetraedros.

Nos estiramentos simétricos dos silicatos calcinados deveria haver uma só banda. O que se observa é o desdobramento por conta do ambiente assimétrico existente no sólido.

3.2.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

3.2.7.1 Aspecto

Depois das sínteses por calcinação observou-se mudanças nas cores iniciais dos silicatos dopados. Sabendo que o zinco ocupa sítios tetraédricos e que o manganês ocupará esses sítios, supõe-se que o número de coordenação do manganês nos silicatos antes da redução por H_2 seja diferente de 4, isto é, a coordenação do zinco. Essa alteração nas cores é consequência da oxidação do manganês.

Os precipitados amorfos dopados com manganês apresentaram coloração rosa em virtude dos íons manganês (II) ocuparem sítios octaédricos.[152]

Após a primeira calcinação das reações em estado sólido, os silicatos dopados apresentaram cores que variavam entre o amarelo escuro, laranja claro e marrom. Essas cores representam os estados de oxidação +2 e +3 do manganês. Embora a literatura descreva a cor preta para o Mn_3O_4 , interpreta-se neste trabalho que o

manganês está ligado à estrutura silicato. Nesse estado de oxidação os raios iônicos do manganês II e III (alto spin) são 66 e 64,5 pm, respectivamente.

O aumento no raio iônico do manganês após a redução em atmosfera de H_2 pode ocasionar a distorção estrutural dos sítios tetraédricos observado nos espectros no infravermelho.

Uma caracterização por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) poderia determinar o correto estado de oxidação do manganês nos silicatos dopados antes da redução por H_2 . [153]

Depois da etapa hidrotérmica e calcinação em atmosfera comum, os silicatos dopados apresentaram coloração verde. Essa cor é característica do estado de oxidação +6 do manganês. Nesse estado de oxidação, que apresenta unicamente coordenação 4, o raio iônico é de 25,5 pm. [154]

A relação carga-raio do manganês é maior em relação ao zinco e a substituição do manganês nos sítios tetraédricos de zinco é mais favorecida no caso dos silicatos calcinados após a etapa hidrotérmica.

Após a segunda calcinação sob atmosfera redutora, todos os silicatos dopados com manganês apresentaram coloração branca seja pela etapa hidrotérmica ou pela calcinação direta do silicato amorfo.

Nenhum dos silicatos na fase hemimorfita dopados apresentou emissão de luz quando excitados por lâmpada ultravioleta no comprimento de onda de 250 nm. Em razão disso, não se mediu os espectros de excitação e emissão para esses silicatos. Todos os silicatos dopados na fase hemimorfita apresentaram cor marrom.

3.2.7.2 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos silicatos $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ sintetizados por cooperação de métodos são apresentados na figura 34.

Figura 34. Espectros de emissão à temperatura ambiente da willemita dopada com manganês (a) sintetizada por reações em estado sólido, (b) calcinada a partir dos silicatos amorfos e (c) sintetizada a partir da hemimorfita.

As intensidades máximas de emissão ocorrem entre 521 e 528 nm. Essas pequenas variações da energia de emissão ocorrem segundo o método de síntese e a dopagem. Esse pico de emissão é característico das transições proibidas por spin ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ do Mn^{2+} no sítio tetraédrico e responsável pela emissão da cor verde.[155]-[157] A mesma transição é característica do Mn^{2+} para outras matrizes com diferenças no comprimento de onda emitido.[158]-[161] Essas diferenças

podem ser atribuídas às condições de síntese, isto é, reagentes de partida e ao sítio de ocupação do Mn^{2+} .

A partir dos espectros de emissão relacionaram-se as intensidades máximas de emissão com o percentual em mol da dopagem de manganês no silicato de zinco. Essa relação é observada na figura 35.

Figura 35. Intensidade de emissão em função do percentual de dopagem de acordo com o método de síntese.

Observa-se um máximo de emissão para a dopagem 2,21% em mol de manganês e em seguida uma diminuição da intensidade a medida que se aumenta a dopagem para o caso das reações em estado sólido. Nas demais rotas de síntese a intensidade de emissão são sempre menores.

Um estudo anterior não relata a redução do manganês em atmosfera de H_2 após a calcinação, seja pelo método seco ou alcóxido.[161] Nesse estudo chama-se de método seco a obtenção do Zn_2SiO_4 dopado com Mn de 0 a 10% em mol a partir

do ZnO, SiO₂ e MnCl₂. Observa-se que a intensidade relativa de emissão não varia com a concentração. Esse resultado pode estar associado com a distribuição não homogênea de átomos de Mn como também a diferentes estados de oxidação do Mn. O método alcóxido apresentou um máximo de emissão quando o silicato é dopado com 2% em mol de Mn[162], isto é, um valor bastante próximo do máximo de emissão encontrado neste trabalho.

No caso das sínteses por precipitação cujos sólidos amorfos são calcinados com ou sem a etapa hidrotérmica observa-se que, embora as intensidades de emissão sejam menores em relação aos silicatos obtidos por reação em estado sólido, existe uma tendência linear no aumento da intensidade de emissão a partir de 1,1% para a willemita obtida a partir da hemimorfita e a partir de 3,0% para a willemita obtida por calcinação do precipitado amorfo. Essa tendência linear também é reportada na literatura.[163].

A intensidade de emissão pode apresentar um máximo em relação ao grau de dopagem e esse máximo depende dos diferentes métodos de obtenção do silicato.[164],[165]

3.2.7.3 Espectros de Excitação

As transições eletrônicas caracterizadas a partir dos espectros de excitação dos silicatos Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ são mostradas na figura 36.

Figura 36. Espectros de excitação à temperatura ambiente da willemita dopada com manganês (a) sintetizada por reações em estado sólido, (b) calcinada a partir dos silicatos amorfos e (c) sintetizada a partir da hemimorfita.

As transições proibidas por spin na figura 36 são características de íons Mn^{2+} que ocupam sítios tetraédricos e independentes da matriz.

As bandas intensas, identificadas pelo símbolo (*) na figura 36 são associadas ao *band gap* da matriz cujo estreitamento está associado à dopagem. Quando não dopada a matriz Zn_2SiO_4 apresenta um *band gap* de 5,5 eV.[166] Não foi possível estabelecer uma relação clara entre a concentração de Mn^{2+} e a energia de *band gap* para os silicatos dopados.

A transição ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ apresenta um comprimento menor no espectro de excitação em relação ao decaimento ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ responsável pela emissão da cor verde porque parte da energia contribui para o relaxamento térmico.

As demais transições do estado excitado para o estado fundamental ${}^6A_1({}^6S)$ do íon Mn^{2+} e os comprimentos de onda correspondentes estão reportados na tabela 28. As transições associadas ao íon Mn^{2+} que ocupa o sítio tetraédrico é reportado na literatura.[167]

Tabela 28. Comprimentos de onda associados às transições do íon Mn^{2+} na matriz Zn_2SiO_4 a partir dos espectros de excitação.

Método	Dopagem / % em mol	Comprimento de onda / nm					
		${}^4T_1({}^4P)$	${}^4E({}^4D)$	${}^4T_2({}^4D)$	${}^4A_1, {}^4E({}^4G)^*$	${}^4T_2({}^4G)$	${}^4T_1({}^4G) \dagger$
1	2,21	356	378	421	429	435	
	3,73	356	376	420	430	435	
	7,93	355	375	421	430	436	463 a
	14,2	357	377	422	430	436	478
	16,8	356	376	422	429	435	
2	0,55	355	379	422	434	434	467
	1,32	356	379	422	434	433	467
	3,10	357	379	422	433	434	468
	3,29	357	379	423	434	434	467
	5,89	357	380	422	434	434	467
3	0,21	358	380	422	434	435	468
	0,63	358	381	423	434	435	468
	1,07	358	380	422	434	434	468
	1,16	358	381	422	434	434	468
	2,00	359	381	422	433	433	467

1 = reações em estado sólido; 2 = willemite obtida a partir da calcinação do precipitado amorfo; 3 = willemite obtida a partir da calcinação da hemimorfita; * banda mais intensa; † máximos não definidos.

Os comprimentos de onda reportados na tabela 28 foram obtidos a partir dos máximos de intensidade de cada banda.

3.2.7.4 Parâmetros Eletrostáticos de Racah

O significado dos parâmetros de Racah foi introduzido na seção 1.4 e os valores desses parâmetros foram determinados neste trabalho a partir das matrizes eletrostáticas para íons d^5 , [75] com as correções para o efeito de polarização. [168], [169]

Os parâmetros de Racah foram determinados a partir das energias do estado 4E que são independentes do campo cristalino. Além disso, observa-se da tabela 28 que o termo 4E é o que apresenta maior variação no comprimento de onda em função do método, mas não entre os valores do comprimento de onda de um mesmo método.

Considera-se a matriz de energia para o termo 4E e subtrai-se os valores de energia em diagonal pela energia do estado fundamental $^6A_1(^6S)$ que é $10A - 35B + E$, onde E é a energia dos estados 4G e 4D .

O determinante para o estado 4E é:

$$\begin{vmatrix} 13B + 5C + 12\alpha - E & (-2B + 4\alpha)\sqrt{3} \\ (-2B + 4\alpha)\sqrt{3} & 14B + 5C + 14\alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (36)$$

A resolução da equação (36) é uma equação de segundo grau, cujas soluções são:

$$E_1 = B(10 + 5w) + 20\alpha = ^4E(^4G) \quad (37)$$

$$E_2 = B(17 + 5w) + 6\alpha = ^4E(^4D) \quad (38)$$

Nas equações (37) e (38) considera-se $C = wB$. Resolvendo o sistema de sistemas de equações e considerando-se as energia dos estados igual a 23310 cm^{-1}

para ${}^4E({}^4G)$ e 26434 cm^{-1} para ${}^4E({}^4D)$ para a dopagem do Zn_2SiO_4 com 2,21% em mol de manganês sintetizado por reação em estado sólido, chega-se as seguintes soluções:

$$B = \frac{388820}{70w + 280} \quad (39)$$

$$\alpha = \frac{131930 - 15620w}{70w + 280} \quad (40)$$

Como há três variáveis e apenas duas equações, necessita-se de uma terceira equação para a solução do problema. Essa terceira equação surge do determinante dos termos 4T_1 ou 4T_2 . Considerando-se o determinante do termo 4T_1 e fazendo-se $C = wB$, encontra-se:

$$\begin{vmatrix} B(10+6w)+12\alpha-E & (3B-2\alpha)\sqrt{2} & -wB-8\alpha \\ (3B-2\alpha)\sqrt{2} & B(19+7w)+10\alpha-E & (-3B-2\alpha)\sqrt{2} \\ -wB-8\alpha & (-3B-2\alpha)\sqrt{2} & B(10+6w)+12\alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (41)$$

Segundo a tabela 28, o termo 4T_1 apresenta dois estados de energia distintos, isto é, $E({}^4P) = 28106\text{ cm}^{-1}$ e $E({}^4G) = 21395\text{ cm}^{-1}$. Consideraram-se esses dois valores de energia na equação (41).

Para a resolução da equação (41) utilizou-se um programa disponível na internet.[170] O resultado é uma expressão algébrica dos parâmetros B , α e w com um total de vinte termos.

A partir da utilização de uma planilha eletrônica, inserem-se as equações (39) e (40) na equação (41) desenvolvida com cada termo da expressão correspondendo a uma coluna da planilha e feita a soma total dos termos para diferentes valores de w . Considera-se a soma dos termos como sendo $f(w)$ que deve ser igual a zero.

O resultado é uma expressão de $f(w)$ em função de w que é de terceiro grau, obtida com o auxílio do software Origin 2016 (32-bit). Com a energia 28106 cm^{-1} ,

encontrou-se um valor real negativo de w e duas soluções que são imaginárias. Portanto, nenhum desses valores possui significado físico. Já com a energia 21395 cm^{-1} , a função $f(w)$ em função de w pode ser observada na figura 37.

Figura 37. Soluções para C/B obtidas a partir da resolução da expressão de terceiro grau em w . [171]

A resolução da expressão de $f(w)$ fornece três valores reais de w que são aplicados para a determinação dos parâmetros definidos pelas equações (39) e (40). A solução 0,643 nos fornece um parâmetro B maior do que o valor do íon Mn^{2+} não ligante ($B_0 = 960 \text{ cm}^{-1}$) [172], [173] e, portanto, deve ser descartada.

A solução 10,832 fornece um valor de α negativo, que não tem significado físico.

Já a solução 4,17 fornece os seguintes valores para os parâmetros: $B = 679,87 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2835,06 \text{ cm}^{-1}$ e $\alpha = 116,79 \text{ cm}^{-1}$. Importante destacar novamente que esses valores foram obtidos a partir da dopagem do Zn_2SiO_4 com 2,21% em mol de manganês sintetizado por reação em estado sólido.

A relação C/B foi determinada para os demais percentuais de dopagem segundo o método descrito nesta subseção para se encontrar os parâmetros B , C e α nos demais casos de dopagem a partir das equações (39) e (40). Para isso, considerou-se a mesma energia 21395 cm^{-1} da transição ${}^4T_1({}^4G)$ em todos os demais casos, pois a ordem de grandeza dos coeficientes da função $f(w)$ é da ordem de 10^9 - 10^{11} . Portanto, pequenas variações da energia dessa transição não afetam de forma significativa a relação C/B , cujos valores em função do grau de dopagem e do método de síntese aplicado estão reportados na tabela 29.

Tabela 29. Relação C/B em relação ao grau de dopagem.

Método 1		Método 2		Método 3	
$x / \% \text{ em mol}$	C/B	$x / \% \text{ em mol}$	C/B	$x / \% \text{ em mol}$	C/B
2,21	4,17	0,55	4,19	0,21	4,30
3,73	3,94	1,32	4,16	0,63	4,36
7,93	3,86	3,10	4,18	1,07	4,33
14,2	4,00	3,29	4,19	1,16	4,41
16,8	3,95	5,89	4,30	2,00	4,36

Método 1 = reações em estado sólido; Método 2 = willemite obtida a partir da calcinação do precipitado amorfo; Método 3 = willemite obtida a partir da calcinação da hemimorfita.

Os demais comprimentos de onda da tabela 28 para os termos ${}^4E({}^4D)$ e ${}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ foram convertidos na unidade cm^{-1} . Tomando-se as relações C/B pode-se determinar o parâmetro B em cada caso de dopagem e método de síntese aplicado.

A relação entre os valores do parâmetro B em função do grau de substituição de íons zinco por íons manganês é ilustrada na figura 38.

Esse método de determinação dos parâmetros a partir do determinante do termo 4T_1 foi necessário porque, embora o termo 4A_2 tenha uma energia definida por

apenas uma equação, a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^6A_1$ não aparece nos espectros de excitação.

O método adotado aqui é uma aproximação, pois não se levou em conta outras correções.[174] Apesar disso, os valores dos parâmetros encontrados aqui são próximos daqueles reportados nas literaturas referenciada nesta subseção.

Figura 38. Variação do parâmetro B em função da dopagem para cada método de síntese aplicado.

Em todos os casos de dopagem e métodos utilizados observa-se uma considerável diminuição do parâmetro de repulsão eletrônica B do íon Mn^{2+} na matriz Zn_2SiO_4 em relação ao íon livre que é de 960 cm^{-1} . Isso indica que há uma forte ligação covalente entre o íon metálico e o ligante silicato.

No entanto essa diminuição da repulsão eletrônica é mais pronunciada no caso dos dopantes da wilemita obtida a partir da hemimorfita em relação ao precipitado

calcinado e que por sua vez é menor em relação aos silicatos obtidos por reações em estado sólido.

O aumento no caráter covalente também reflete na diminuição da intensidade de emissão da transição ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$, de acordo com os espectros de emissão da figura 34 e também da figura 35.

A partir dos parâmetros de Racah pôde-se determinar também o parâmetro de campo cristalino Dq para cada silicato dopado a partir da equação da transição ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$: [175]

$${}^4T_2({}^4G) = -10Dq + 18B + 6C - \frac{26B^2}{10Dq} + 22\alpha \quad (42)$$

A síntese do silicato Zn_2SiO_4 na fase willemita com 8% em mol de Mn^{2+} apresentou um parâmetro B de 622 cm^{-1} quando sintetizado a partir de reações em meio aquoso e calcinado a 1000°C . [176] Esse menor valor em relação aos silicatos na fase willemita obtidos neste trabalho através da calcinação do precipitado amorfo e também a partir da hemimorfita estão associados à temperatura de síntese que foi de 1100°C . Comparado com a reação em estado sólido conduzida neste trabalho, o parâmetro B é maior. Portanto, as reações em estado sólido conferem um caráter iônico maior às ligações entre o íon dopante e o ligante.

Esse maior caráter covalente observado nos outros métodos está associado a formação de ligações covalentes durante a etapa de precipitação que conduz a formação de sólido não cristalino. Mesmo após a etapa hidrotérmica, que conduz a formação dos silicatos na fase hemimorfita (que é um sólido cristalino), o caráter covalente das ligações entre o íon Mn^{2+} e o ligante silicato SiO_4^{4-} continua a predominar mesmo depois que os sólidos são calcinados e reduzidos sob atmosfera de N_2/H_2 a 1100°C . Um resumo dos parâmetros determinados nesta subseção é fornecido na tabela 30.

Tabela 30. Parâmetros de Racah em cm^{-1} .

	$x / \% \text{ em mol}$	$10Dq$	B	C	α
Método 1	2,21	7168,5	679,88	2835,08	116,79
	3,73	7107,7	706,34	2783,00	113,33
	7,93	7160,3	715,85	2763,20	113,52
	14,2	7144,9	699,36	2797,44	114,02
	16,8	7200,0	704,76	2783,78	117,18
Método 2	0,55	6690,9	679,45	2846,91	101,15
	1,32	6657,2	682,68	2839,97	101,27
	3,10	6732,9	679,22	2839,14	104,80
	3,29	6667,8	679,62	2847,61	100,09
	5,89	6678,6	667,58	2870,60	101,16
Método 3	0,21	6742,8	667,58	2870,60	101,16
	0,63	6758,5	661,21	2882,87	102,08
	1,07	6675,4	664,47	2877,14	101,09
	1,16	6691,5	656,58	2895,50	101,24
	2,00	6688,9	661,05	2882,16	103,14

Método 1 = reações em estado sólido; Método 2 = willemite obtida a partir da calcinação do precipitado amorfo; Método 3 = willemite obtida a partir da calcinação da hemimorfita.

No caso das reações em estado sólido, é o oxigênio do ZnO e MnO que polariza o SiO_2 conduzindo à formação do silicato SiO_4^{4-} , o que confere o maior caráter iônico das ligações em relação aos silicatos sintetizado por cooperação de métodos.

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, dois projetos independentes foram realizados: o desenvolvimento de um novo estudo cinético das reações em estado sólido o estudo das propriedades fotoluminescentes dos silicatos de zinco a partir de rotas alternativas à síntese em estado sólido convencional.

Na primeira parte, notaram-se alguns pontos importantes. Primeiro, a relação entre grau de avanço, tempo e temperatura obedece a uma função sigmoide para as três sílicas utilizadas nas reações com carbonato de estrôncio. Obteve-se essa relação a partir da proposta definida na equação (17) que relaciona uma grandeza intensiva com duas outras independentes.

Dessa relação determina-se a velocidade de reação a partir taxa de variação instantânea do tempo e mantendo-se a temperatura constante. Observou-se também que quando se aplica a segunda derivada em relação a tempo e temperatura, uma constante (o fluxo térmico de reação) é obtida a partir da linearização dessas derivadas e seus valores são constantes e praticamente os mesmos para as três sílicas. Pode-se concluir que seu valor depende da natureza dos reagentes. O fluxo térmico é a variação da temperatura de reação com o tempo.

A definição de constante cinética surge a partir da relação entre o número de casos favoráveis para formação de silicato e o número total de partículas que compõe os reagentes. Observou-se que a relação entre o logaritmo natural da constante cinética e o inverso da temperatura segue o padrão de Arrhenius e isso é verificado quando se faz a aproximação pelo polinômio de Taylor.

As maiores energias cinéticas foram das reações entre SrCO_3 e sílica 0,05-0,200 mm. De fato, o parâmetro b , que é a inclinação da curva sigmoide, é maior para essa reação em relação às demais. As energias cinéticas não dependem do

tamanho de partícula da sílica e não são inversamente proporcionais às velocidades de reação, como se observa na fase gasosa.

A primeira parte da tese permite formular algumas questões. O método de relação do grau de avanço em função de tempo e temperatura pode ser aplicado para reações envolvendo diferentes reagentes? O padrão sigmoide é característico apenas das reações estudadas neste trabalho ou será um padrão geral? A determinação das constantes cinéticas depende do padrão sigmoide ou existirá uma equação geral, independente de qual reação se trate?

O segundo projeto tratou do estudo do silicato de zinco dopado com manganês. Essas dopagens foram feitas de três modos: 1) reações em estado sólido; 2) reações de precipitação em meio aquoso com calcinação; 3) síntese hidrotérmica dos precipitados com calcinação. Todos os produtos obtidos foram novamente calcinados a 1100°C por 1 hora em atmosfera de H_2 a fim de se obter o manganês no estado de oxidação +2. Desse ponto seguiram-se as caracterizações.

Por precipitação, nem todos os íons manganês são incorporados no sólido. Esse fato está relacionado com a reação de equilíbrio entre o sólido precipitado e a solução resultante de $NaNO_3$. Outra razão está associada à geometria de coordenação do íon manganês pelas moléculas de água em solução ser diferente à do íon zinco. Observou-se a capacidade máxima de dopagem em meio aquoso ao se fazer a relação entre o grau de dopagem determinado por espectrometria de absorção atômica e o grau de dopagem teórico.

A dopagem mostra seus efeitos quando se caracteriza os silicatos. Por difratometria de raios x, observou-se que se obtém silicato não cristalino antes do tratamento térmico e que após as calcinações os picos de difração associados aos

planos (121) e (300) são modificados conforme se aumenta o grau de dopagem. Conclui-se que há a formação de MnO_2 .

Por espectroscopia no infravermelho observou-se que a dopagem afeta os modos vibracionais das ligações Si-O nos silicatos calcinados e o método de síntese afeta tanto a posição quanto a intensidade das bandas. Diferentes perfis dos espectros no infravermelho são observados. A razão pela qual esses modos vibracionais variam de acordo com o método ou o grau de dopagem ainda constitui uma questão em aberto. No entanto, foi possível identificar os modos vibracionais a partir da literatura.

É possível ainda por meio da espectroscopia no infravermelho determinar a contribuição da entropia vibracional do cristal e com isso determinar de que maneira as propriedades termodinâmicas podem variar com a dopagem. Essa é outra questão em aberto que deverá ser estudada em trabalhos futuros.

Por espectroscopia fotoluminescente determinou-se os parâmetros de repulsão eletrônica e a variação desses parâmetros em relação ao grau de dopagem e o método utilizado. Conclui-se que as reações de precipitação resultam em um maior caráter covalente das ligações entre manganês e o ligante silicato nos cristais. Esse caráter covalente origina-se da inserção do manganês na etapa de precipitação. Isso se dá em razão do estabelecimento das ligações a curta distância entre zinco/manganês, oxigênio e silício.

Dessa forma, as intensidades de emissão fotoluminescente dos silicatos obtidos por reações em estado sólido são maiores em relação aos demais métodos.

A segunda parte deste trabalho também levanta outras questões no que se refere às propriedades fotoluminescentes. A partir da minimização das perdas de manganês em solução, de que maneira as propriedades fotoluminescentes são

influenciadas? Como as propriedades dos materiais podem ser afetadas pelas sínteses conduzidas neste trabalho?

Abre-se assim a possibilidade de aplicação das sínteses do Zn_2SiO_4 para outros tipos de materiais.

5 REFERÊNCIAS

- [1] House, J. E.; House, K. A. *Descriptive Inorganic Chemistry*, Harcourt Academic Press: Illinois, 2001, p. 10-17.
- [2] Chambers, M. D.; Clarke, D. R. "Doped-Oxides for High Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 39, p. 325-359, 2009.
- [3] King, M. C. "Experiments with time: progress and problems in the development of chemical kinetics", *Ambix*, vol. 28, n° 2, p. 70-82, 1981.
- [4] King, M. C. "Experiments with time: progress and problems in the development of chemical kinetics", *Ambix*, vol. 29, n° 1, p. 49-61, 1982.
- [5] Khawam, A.; Flanagan, D. R. "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 35, p. 17315-17328, 2006.
- [6] Liebau, F. "Silicates and Perovskites: Two Themes with Variations", *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 38, n° 12, p. 1733-1737, 1999.
- [7] Cottrell, T. L. *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd, Butterworths Scientific Publications: London, 1954, p. 257-283.
- [8] Li, W-K; Zhou, G-D; Mak, T. C. W. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 2008, p. 534.
- [9] Grabowsky, S.; Hesse, M. F.; Paulmann, C.; Luger, P.; Beckmann, J. "How to Make the Ionic Si-O Bond More Covalent and the Si-O-Si Linkage a Better Acceptor for Hydrogen Bonding", *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 10, p. 4384-4393, 2009.
- [10] Driess, M.; Epping, J. D.; Yao, S.; Karni, M.; Apeloig, Y. "Si=X Multiple Bonding with Four-Coordinate Silicon? Insights into the Nature of the Si=O and Si=S Double Bonds in Stable Silanoic Esters and Related Thioesters: A Combined NMR Spectroscopic and Computational Study", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 15, p. 5443-5455, 2010.
- [11] Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*, 1st edition, Springer-Verlag: Kiel, 1985, p. 5-6, 14-15, 48-51.
- [12] Griffen, D. T. *Silicate Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Inc: Madison, 1992, 442p.
- [13] Ropp, R. C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, 1st, Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 398-399.

- [14] ICSD, "Chemistry search: Sr_2SiO_4 ". [Online]. Available with permission: <https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/search/chemistry.xhtml>. [Acessado em 15-mai-2016].
- [15] Catti, M.; Gazzoni, G.; Ivaldi, G. "Structures of Twinned $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ and of $\alpha'\text{-Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4$ ", *Acta Crystallogr. Sect. C*, v. 39, n° 1, p. 29-34, 1983.
- [16] Catti, M.; Gazzoni, G. "The $\beta \leftrightarrow \alpha'$ Phase Transformation of Sr_2SiO_4 . I. Order-Disorder in the Structure of the α' Form at 383 K", *Acta Crystallogr. Sect. B*, v. 39, n° 6, p. 674-679, 1983.
- [17] Kutty, T. R. N.; Nag, A. "The light induced valence change of europium in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ involving transient crystal structure", *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n° 10, p. 1598-1604, 2004.
- [18] Kim, Y. J.; Lee, J. H. "Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method", *Mat. Sci. Eng. B: Solid*, vol. 146, n° 1-3, p. 99-102, 2008.
- [19] Fu, H. H.; Song, X.; Wang, D.; Chen, J. "White light-emitting $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors", *J. Lumin.*, vol. 128, n° 3, p. 489-493, 2008.
- [20] Qiao, Y.; Zhang, X.; Ye, X.; Chen, Y.; Guo, H. "Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method", *J. Rare Earth*, v. 27, n° 2, p. 323-326, 2009.
- [21] Stenberg, L.; Sellar, J. R.; Hyde, B. G. "Incommensurately modulate $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ ", *Nature*, vol. 320, n° 3, p. 428-429, 1986.
- [22] Withers, R. L.; Hyde, B. G.; Thompson, J. G. "An electron diffraction study of the incommensurately modulated α'_L -phase of distrontium silicate, Sr_2SiO_4 ", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 20, n° 11, p. 1653-1669, 1987.
- [23] Watanabe, K. "Growth of Willemite, Zn_2SiO_4 , single crystals from Li_2MoO_4 solvent", *J. Cryst. Growth*, vol. 114, n° 3, 1991, p. 373-379.
- [24] ICSD, "Chemistry search: Zn_2SiO_4 ". [Online]. Available with permission: <http://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br/viscalc/jsp/listView.action> [Acessado em 15-mai-2016].
- [25] Takesue, M.; Hayashi, H.; Smith Jr., R. L. "Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review", *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, n° 3-4, p. 98-124, 2009.
- [26] Hannay, N. B. *Treatise on Solid State Chemistry Volume 4: Reactivity of Solids*, 1st, New York: Plenum Press, 1976, p. 87-93, 233-243.

- [27] West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, 1st, John Wiley & Sons Ltd: New York, 1984, p. 4-10.
- [28] Wong, S. S.; Mao, Y.; Park, T-J; Zhang, F.; Zhou, H. "Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis", *Small*, v. 3, n° 7, p. 1122-1139, 2008.
- [29] El-Sayed, M. A.; Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R. "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes", *Chem. Rev.*, vol. 105, n° 4, p. 1025-1102, 2005.
- [30] Scarinci, G.; Maliavski, N. I.; Dushkin, O. V. "Low-temperature Synthesis of Some Orthosilicates", *Silikáty*, vol. 45, n° 2, p. 48-54, 2001.
- [31] Ropp, R. C. *Solid State Chemistry*, 1st, Elsevier: Amsterdam, 2003, p. 161-171.
- [32] Sestak, J. "Errors of Kinetic Data Obtained from Thermogravimetric Curves at Increasing Temperature", *Talanta*, vol. 13, n° 4, p. 567-579.
- [33] Cameron, G. G.; Fortune, J. D. "Determination of Activation Energies from TGA and TVA Traces", *Eur. Polym. J.*, vol. 4, n° 3, p. 333-342, 1968.
- [34] McCallum, J. R.; Tanner, J. "The Kinetics of Thermogravimetry", *Eur. Polym. J.*, vol. 6, n° 7, p. 1033-1039, 1970.
- [35] Chen, D. T. Y.; Fong, P. H. "Testing of Some Dynamic Kinetic Equations", *J. Thermal Anal.*, vol. 8, no 2, p. 295-303, 1975.
- [36] Horowitz, H. H.; Metzger, G. "A New Analysis of Thermogravimetric Traces", *Anal. Chem.*, vol. 35, n° 10, p. 1464-1468, 1963.
- [37] Coats, A. W.; Redfern, J. P. "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data", *Nature*, vol. 201, no. 4914, p. 68-69, 1964.
- [38] Madhusudanan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. "New Aproximation for the $p(x)$ Function in the Evaluation of Non-isothermal Kinetic Data", *Thermochim. Acta*, vol. 97, p. 189-201, 1986.
- [39] Avrami, M. "Kinetics of Phase Change. I. General Theory", *J. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 12, p. 1103-1112, 1939.
- [40] Avrami, M. "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *J. Chem. Phys.*, vol. 8, n° 2, p. 212-224, 1940.
- [41] Avrami, M. "Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure", *J. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 2, p. 177-184, 1941.
- [42] Dienes, G. J.; Damask, A. C. "Theory of Annealing of Vacancies and Divacancies in Pure Metals", *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 31, p. 29-37, 1961.

-
- [43] Tompkins, F. C.; Prout, E. G. "The Thermal Decomposition of Mercuric Oxalate", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 148-157, 1946.
- [44] Tompkins, F. C. "The Thermal Decomposition of Silver Oxalate", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, p. 206-216, 1948.
- [45] Tompkins, F. C.; Young, D. A. "Decomposition of Calcium Azide", *Trans. Faraday Soc.*, vol. 61, p. 1470-1480, 1961.
- [46] Carstensen, J. T. "Stability of Solids and Solid Dosage Forms", *J. Pharm. Sci.*, vol. 63, n° 1, p. 1-14, 1974.
- [47] Sharp, J. H.; Brindley, G. W.; Narahari Achar, B. N. "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 7, p. 379-382, 1966.
- [48] Jander, W. "Reaktionen im festem Zustande bei höheren Temperaturen", *Z. Annorg. Allgem. Chem.*, vol. 163, p. 1-30, 1927.
- [49] Sestak, J.; Berggren, G. "Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures", *Thermochim. Acta*, vol. 3, n° 1, p. 1-12, 1971.
- [50] Vyazovkin, S.; Wight, C. A. "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data", *Thermochim. Acta*, vol. 340-341, 53-68, 1999.
- [51] Vyazovkin, S. "Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy", *J. Comput. Chem.*, vol. 22, n° 2, p. 178-183, 2001.
- [52] Vyazovkin, S. "Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - the light at the end of the tunnel?", *Thermochim. Acta*, vol. 355, no 1-2, p. 155-163, 2000.
- [53] Vyazovkin, S. "Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: A view from a historical perspective", *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 19, n° 1, p. 45-60, 2000.
- [54] Masuda, Y.; Ito, Y.; Ito, R.; Iwata, K. "Kinetic study of the thermal dehydration of calcium oxalate monohydrate", *Thermochim. Acta*, vol. 99, p. 205-215, 1986.
- [55] Vyazovkin, S. "A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data", *J. Chem. Kinet.*, vol. 28, no 2, p. 95-101, 1996.
- [56] Brown, M. E.; Maciejewski, M.; Vyazovkin, S.; Nomen, R.; Sempere, J.; Burnham, A.; Opfermann, J.; Strej, R.; Anderson, H. L.; Kemmler, A.; Keuleers, R.; Janssens, J.; Desseyn, H. O.; Li, C-H; Tang, T. B.; Roduit, B.; Malek, J.; Mitsunashi,

T. "Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results", *Thermochim. Acta*, vol. 355, n° 1-2, p. 125-143, 2000.

[57] Jankovic, B.; Adnadevic, B.; Jankovic, J. "Application of model-fitting and model-free kinetics to the study of non-isothermal dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel: Thermogravimetric analysis", *Thermochim. Acta*, vol. 452, n° 2, p. 106-115, 2007.

[58] Vyazovkin, S. "Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature", *J. Comput. Chem.*, vol. 18, n° 3, p. 393-402, 1997.

[59] Vyazovkin, S.; Dollimore, D. "Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 36, n° 1, p. 42-45, 1996.

[60] Majumdar, S.; Sharma, I. G.; Bidaye, A. C.; Suri, A. K. "A study on isothermal kinetics of thermal decomposition of cobalt oxalate to cobalt", *Thermochim. Acta*, vol. 473, no. 1-2, p. 45-49, 2008.

[61] Jankovic, B. "Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods", *Chem. Eng. J.*, vol. 139, n° 1, p. 128-135, 2008.

[62] Yang, H. C.; Eun, H. C.; Cho, Y. Z.; Lee, H. S.; Kim, I. T. "Kinetic analysis of dechlorination and oxidation of PrOCl by using a non-isothermal TG method", *Thermochim. Acta*, vol. 484, p. 77-81, 2009.

[63] Robinson, P. P.; Arun, V.; Manju, S.; Aniz, C. U.; Yusuff, K. K. M. "Oxidation kinetics of nickel nano crystallites obtained by controlled thermolysis of diaquabis(ethylenediamine) nickel(II) nitrate", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 100, n° 2, p. 733-740, 2010.

[64] Garn, P. D. "Kinetic Parameters", *J. Thermal. Anal.*, vol. 13, n° 3, p. 581-593, 1978.

[65] Sestak, J.; Chvoj, Z. "Irreversible thermodynamics and true thermal state dynamics in view of generalized solid-state reaction kinetics", *Thermochim. Acta*, vol. 388, no 1-2, p. 427-439, 2002.

[66] Kaner, R. B.; Gillan, E. G. "Synthesis of Refractory Ceramics via Rapid Metathesis Reactions between Solid-State Precursors", *Chem. Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 333-343, 1996.

- [67] Matijevic, E. "Preparation and Properties of Uniform Size Colloids", *Chem. Mater.*, vol. 5, n° 4, p. 412-426, 1993.
- [68] Felmy, A. R.; Mason, M. J.; Gassman, P. L.; McCready, D. E. "The Formation of Sr silicates at low temperature and the solubility product of tobermorite-like $\text{Sr}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ", *Am. Mineral.*, vol. 88, n° 1, p. 73-79, 2003.
- [69] Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*, 2nd, Elsevier: Oxford, 2013, p. 188-189, 349-386.
- [70] Keszler, D. A.; Clark, B. L. "Hydrothermal Dehydration of Precipitates: Convenient Synthesis Method for Solids", *Inorg. Chem.*, vol. 40, n° 8, p. 1724-1725, 2001.
- [71] Marfunin, A. S. *Physics of Minerals and Inorganic Materials. An Introduction*, Moscow: Springer-Verlag, 1979, p. 46-55, 215, 219.
- [72] Herzberg, G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd, Dresden: Dover Publications, 1944, p. 132.
- [73] Tanabe, Y.; Sugano, S. "On the Absorption Spectra of Complex Ions. I", *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 9, n° 5, p. 753-766, 1954.
- [74] Tanabe, Y.; Sugano, S. "On the Absorption Spectra of Complex Ions II", *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 9, n° 5, p. 766-779, 1954.
- [75] Griffith, J. S. *The Theory of Transition-Metal Ions*, edição de 2009, Cambridge University Press, 1961, p. 414-415.
- [76] Schäffer, C. E.; Jorgensen, C. K. "The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partily covalent bonding", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 8, p. 143-148, 1958.
- [77] Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*, 2nd, New York: McGraw-Hill, 2002, p. 543-544.
- [78] Billo, E. J. *Excel For Scientists and Engineers*, New Jersey: John Willey & Sons, 2007, p. 77-78.
- [79] Taylor, J. R. *An Introduction to Error Analyses: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd, Califórnia: University Science Books, 1997, p. 215-261.
- [80] Weisstein, Eric W. *Transcendental Function*. From MathWorld—A Wolfram WebResource. <http://mathworld.wolfram.com/TranscendentalFunction.html>. Acessado em 10/02/2016.
- [81] Halliday, D.; Resnick, R. *Fundamentals of Physics*, 10th, John Wiley & Sons, 1994, p. 1209.

- [82] Fleming, P. J.; Wallace, J. J. "How not to lie with statistics: the correct way to summarize benchmark results", *Commun. ACM*, vol. 29, no. 3, p. 218-221, 1986.
- [83] Weisberg, H. F. *Central Tendency and Variability*, Ohio: Sage Publications Inc, 1992, p. 1-2.
- [84] Oliveira, A. M; Silva, A. *Biblioteca da Matemática Moderna: volume 4*, 6a Edição, São Paulo, lisa – livros irradiantes s.a., 1976, p. 1274-1275.
- [85] Schmal, M. *Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química*, 2a Edição, Rio de Janeiro: Synergia, 2013, p. 5-7.
- [86] Xiao, W.; Tan, D.; Zhou, W.; Liu, J.; Xu, J. "Cubic Perovskite Polymorph of Strontium Metasilicate at High Pressure", *Am. Mineral.*, vol. 98, n° 11-12, p. 2096-2104, 2013.
- [87] Duffy, J. A.; Macphee, D. E. "The Coordination Number of Silicon on Silicon-Oxygen Compounds: the special case of 6-fold coordination in thaumasite", *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no 30, p. 8740-8745, 2007.
- [88] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering An Introduction*, 8th, John Wiley & Sons Inc., 2010, p. 792-793.
- [89] Hagiwara, I.; Kanazawa, S.; Kumada, U. "Effects of Applied Tensile Stress and Compressive Stress During the Cooling of Steels and the Amount of Retained Austenite", *Trans. Japan Inst. Metals*, vol. 2, n° 2, p. 71-74, 1961.
- [90] Reddy, V. B.; Mehrotra, P. N. "Infrared and Thermal Studies of Strontium Zirconyl Oxalate Hexahydrate", *Thermochim. Acta*, vol. 31, no 3, p. 349-355, 1979.
- [91] Haines, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002, p. 31.
- [92] Cao, F.; Chen, Z. "The approximation operators with sigmoidal functions", *Comput. Math. Appl.*, vol. 58, n° 4, p. 758-765, 2009.
- [93] Moraga, C.; Han, J. "The Influence of the sigmoidal function parameters on the speed of backpropagation learning", *Lect. Notes in Comput. Sc.*, vol. 930, p. 195-201, 1995.
- [94] Gaura, E. I.; Reeves, C. R.; Steele, N. C. "Activation Functions", *Artificial Neural Nets and Genetic Algorithms: Proceedings of the International Conference in Prague*, Czech Republic, 2001, p. 27-30.
- [95] Moore, J. W. *Physical Chemistry*, 4th, Prentice Hall, 1972, p. 574-575.
- [96] Wheeler, G. "F. The vibration string controversy", *Am. J. Phys.*, vol. 55, n° 1, 1986, p. 33-37.

- [97] Galwey, A. K. *Chemistry of Solids*, Butler & Tanner Ltd., 1967, p. 166-170.
- [98] McCoy, J.; Yang, J. "Kinetics of Nonisothermal Polymer Crystallization", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 39, p. 18550-18557, 2005.
- [99] Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahidinne, S. "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution", *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 15, p. 7610-7630, 2014.
- [100] Laidler, K. J. "The Development of the Arrhenius Equation", *J. Chem. Educ.*, vol. 61, n° 6, p. 494-498, 1984.
- [101] Hacourt, A. V.; Esson, W. "On the Laws of Connexion between the Conditions of a Chemical Change and its Amount.-III. Further Researches on the Reaction of Hydrogen Dioxide and Hydrogen Iodide", *Phil. Trans.*, 186A, p. 817-895, 1895.
- [102] Lu, C-H; W, P-C. "Reaction Mechanism and Kinetic Analysis of the Formation of Sr_2SiO_4 via Solid-State Reaction", *J. Alloys Compd.*, 466, p. 457-462, 2008.
- [103] Zewall, A. H.; Kwon, O-H; Barwick, B.; Park, H. S.; Baskin, J. S. "Nanoscale Mechanical Drumming Visualized by 4D Electron Microscopy", *Nano Lett.*, vol. 8, n° 11, p. 3557-3562, 2008.
- [104] Zewall, A. H.; Barwick, B.; Park, H. S.; Kwon, O-H; Baskin, J. S. "4D Imaging of Transient Structures and Morphologies in Ultrafast Electron Microscopy", *Science*, vol. 322, n° 5905, p. 1227-1231, 2008.
- [105] Galwey, A. K. "Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review", *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, vol. 114, n° 1, p. 1-29, 2015.
- [106] Rosa, C. F. *Série de Taylor e Aplicações*, Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013, p. 8-16.
- [107] Lima, V. M. *Séries de Potências: Aspectos Teóricos e Aplicações*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Monografia, Campo Mourão, 2011, p. 50-59.
- [108] Wolfram, "Taylor Series Calculator". [Online]. Available: <http://www.wolframalpha.com/widgets/view.jsp?id=f9476968629e1163bd4a3ba839d60925>. [Acessado em 17-mai-2016].
- [109] Tuijn, C.; Neumann, G.; Tölle, V. "Monovacancies and divacancies in copper: Reanalysis of experimental data", *Physica B*, vol. 271, n° 1-4, p. 21-27, 1999.
- [110] Maier, J.; Guo, X.; Fleig, J. "Separation of Electronic and Ionic Contributions to the Grain Boundary Conductivity in Acceptor-Doped SrTiO_3 ", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no 9, p. J50-J51, 2001.

- [111] Kondepudi, D. *Introduction to Modern Thermodynamics*, 2nd, John Wiley & Sons Ltd, 2008, p. 32-34.
- [112] Suib, S. L.; Tian, Z-R; Tong, W.; Wang, J-Y; Duan, N-G; Krishnan, V. V. "Manganese Oxide Mesoporous Structure: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts", *Science*, vol. 276, n° 5314, p. 926-930, 1997.
- [113] Mastick, D. F.; Brewer, L. "The Stability of Gaseous Diatomic Oxides", *J. Phys. Chem.*, vol. 19, n° 7, p. 834-843, 1951.
- [114] Searcy, A. W.; Anthrop, D. F. "Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide", *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 8, p. 2335-2342, 1964.
- [115] Viola, A.; Gioia, F.; Mura, G. "Experimental Study of the Direct Reduction Sinterized Zinc Oxide by Hydrogen", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 32, n° 11, p. 1401-1409, 1977.
- [116] Shannon, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976.
- [117] Smith, A. L. "Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds", *Spectrochim. Acta*, vol. 16, n° 1-2, p. 87-105, 1960.
- [118] Tarte, P. "Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates. Une nouvelle methode d'interprétation des spectres", *Spectrochim. Acta*, vol. 18, n° 4, p. 467-483, 1962.
- [119] Colthup, N. B.; Daly, L. H. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd, Academic Press, 1990, p. 361, 362, 385.
- [120] Chakradhar, R. P. S.; Ramesh, K. P.; Nagabhushana, B. M.; Chandrappa, G. T.; Rao, J. L. "Solution combustion derived nanocrystalline Zn₂SiO₄:Mn phosphors: A spectroscopy view", *J. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 20, p. 10250-10259, 2004.
- [121] McMillan, P. "Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy", *Am. Mineral.*, vol. 69, n° 7 e 8, p. 622-644, 1984.
- [122] Pal, T.; Pradhan, M.; Sinha, A. K. "Mn Oxide-Silver Composite Nanowires for Improved Thermal Stability, SERS and Electrical Conductivity", *Chem. Eur. J.*, vol. 20, n° 29, p. 9111-9119, 2014.
- [123] Ralston, J.; Kanta, A.; Sedev, R. "Thermally-and Photoinduced Changes in the Water Wettability of Low-Surface-Area Silica and Titania", *Langmuir*, vol. 21, n° 6, p. 2400-2407, 2005.

- [124] Taylor, H. F. W. "The Dehydration of Hemimorphite", *Am. Mineral.*, vol. 47, n° 7 e 8, p. 932-944, 1962.
- [125] Swaddle, T. W.; Salerno, J.; Tregloan, P. A. "Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 23, n° 5, p. 319-325, 1994.
- [126] Hench, L. L.; West, J. K. "The Sol-Gel Process", *Chem. Rev.*, vol. 90, n° 1, p. 33-72, 1990.
- [127] Dixon, D. A.; Jackson, V. E.; Felmy, A. R. "Prediction of pKa's of Aqueous Metal Ion +2 Complexes", *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, n° 12, p. 2926-2939, 2015.
- [128] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, 5th, Oxford University Press, 2010, p. 123, 810.
- [129] Colthup, N. B.; Daly, L. H. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd, Academic Press, 1990, p. 397.
- [130] Asmis, K. R.; Garand, E.; Wende, T.; Goebbert, D. J.; Bergmann, R.; Meijer, G.; Neumark, D. M. "Infrared Spectroscopy of Hydrated Bicarbonate Anion Clusters: $\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{1-10}$ ", *JACS*, vol. 132, n° 2, p. 849-856, 2010.
- [131] Kuscer, D.; Tellier, J.; Malic, B.; Cilensek, J.; Skarabot, M.; Kovac, J.; Musevic, I.; Kosec, M.; Gonçalves, G. "Transparent, amorphous and organics-free ZnO thin films produced by chemical solution deposition at 150 °C", *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 18, p. 5134-5139, 2010.
- [132] McQuillan, J.; Dobson, K. D. "An Infrared Spectroscopic Study of Carbonate Adsorption to Zirconium Dioxide Sol-Gel Films from Aqueous Solution", *Langmuir*, vol. 13, n° 13, p. 3392-3396, 1997.
- [133] Rudolph, W. W.; Fischer, D.; Gert, I. "Vibrational Spectroscopic Studies and Density Functional Theory Calculations of Speciation in the CO₂-Water System", *Appl. Spectrosc.*, vol. 60, n° 2, p. 130-144, 2006.
- [134] Colthup, N. B.; Daly, L. H. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd, Academic Press, 1990, p. 361.
- [135] Music, S.; Dragcevic, D.; Popovic, S. "Influence of synthesis on the formation of ZnO particles and their morphologies", *J. Alloy Compd.*, vol. 429, n° 1-2, p. 242-249, 2007.
- [136] Williams, J. M.; Hill, R. J.; Gibbs, G. V. Craig, J. R.; Ross, F. K. "A neutron-diffraction study of hemimorphite", *Z. Kristallogr.*, vol. 146, n° 4-6, p. 241-259, 1977.
- [137] Hosokawa, K.; Matsunaga, M.; Nagata, H. "Analytical Study of the Formation Process of Hemimorphite-Part I", *Zairyo-to-Kankyo*, vol. 42, n° 4, p. 225-233, 1993.

- [138] Götz, J.; Masson, C. R. "Trimethylsilyl Derivatives for the Study of Silicates Structures. Part 1. A Direct Method of Trimethylsilylation", *J. Chem. Soc. A*, n° 0, p. 2683-2686, 1970.
- [139] Götz, J.; Masson, C. R. "Trimethylsilyl Derivatives for the Study of Silicates Structures. Part 2. Orthosilicate, Pyrosilicate, and Ring Structures", *J. Chem. Soc. A*, n° 0, p. 686-688, 1971.
- [140] Masson, C. R.; Sharma, K. S.; Glasser, L. S. D. "Trimethylsilyl Derivatives for the Study of Silicates Structures. Part 3. Sodium Silicate Hydrates", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 12, p. 1324-1328, 1973.
- [141] Götz, J.; Masson, C. R. "Trimethylsilyl Derivatives for the Study of Silicates Structures. Part 4. The Conversion of Hemimorphite into Willemite", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 12, p. 1324-1328, 1973.
- [142] Kumar, V. V. S.; Singh, F.; Ojha, S.; Kanjilal, D. "Influence of Zn concentration on the size and optical properties of ZnO nanocrystals in silica matrix grown by RF co-sputter deposition", *Adv. Mat. Lett.*, vol. 4, n° 5, p. 343-346, 2013.
- [143] Terayama, K.; Shimazaki, T. "Effect of Hydrogen on the Reduction Kinetics of Manganese Oxide at High Temperature by New EGA Method", *Netsu Sokutei*, vol. 27, n° 1, p. 13-18, 1999.
- [144] Rao, K. R.; Chaplot, S. L.; Choudhury, N.; Ghose, S.; Price, D. L. "Phonon Density of States and Specific Heat of Forsterite, Mg_2SiO_4 ", *Science*, vol. 236, n° 4797, p. 64-65, 1987.
- [145] Kieffer, S. W. "Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 1. Mineral Heat Capacities and Their Relationships to Simple Lattice Vibrational Models", *Rev. Geophys. Space Phys.*, vol. 17, n° 1, p. 1-19, 1979.
- [146] Kieffer, S. W. "Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 2. Vibrational Characteristics of Silicates", *Rev. Geophys. Space Phys.*, vol. 17, n° 1, p. 20-34, 1979.
- [147] Kieffer, S. W. "Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 3. Lattice Dynamics and an Approximation for Minerals With Application to Simple Substances and Framework Silicates", *Rev. Geophys. Space Phys.*, vol. 17, n° 1, p. 35-59, 1979.
- [148] Kieffer, S. W. "Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 4. Application to Chain and Sheet Silicate and Orthosilicates", *Rev. Geophys. Space Phys.*, vol. 18, n° 4, p. 862-886, 1980.

- [149] Kieffer, S. W. "Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 5. Application to Phase Equilibria, Isotopic Fractionation, and High-Pressure Thermodynamics Properties", *Rev. Geophys. Space Phys.*, vol. 20, n° 4, p. 827-849, 1982.
- [150] Tarte, P.; Rulmont, A.; Liégeois-Duyckaerts, M.; Cahay, R.; Winand, J. M. "Vibrational spectroscopy and solid state chemistry", *Solid State Ionics*, vol. 42, n° 3-4, p. 177-196, 1990.
- [151] Berglund, M.; Wieser, M. E. "Isotopic Composition of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, n° 2, 397-410, 2011.
- [152] Trotman-Dickenson, A. F.; Nyholm, R.; Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Kemmit, R. D. W. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, 1973, p. 867.
- [153] Tougaard, S. "Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, n° 3, p. 1415-1423, 1996.
- [154] Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão Concisa*, tradução da 5ª edição inglesa, Editora Edgard Blücher LTDA, 1999, p. 378.
- [155] Chang, I. F.; Brownlow, J. W.; Sun, T. L.; Wilson, J. S. "Refinement of zinc silicate phosphor synthesis", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, n° 11, p. 3532-3536, 1989.
- [156] Barthou, C.; Benoit, J.; Pnalloulj, P.; Morell, A. " Mn^{2+} concentration effect on the optical properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, n° 2, p. 524-528, 1994.
- [157] Hu, Y.; Yang, J-P; Liu, J-S. "Improvement of light emission of Mn-doped Zn_2SiO_4 phosphors with sodium", *Luminescence*, vol. 27, n° 5, p. 437-440, 2012.
- [158] Yasoda, B.; Chakradhar, R. P. S.; Rao, J. L.; Gopal, N. O.; Xu, C. N. "Electron paramagnetic resonance and luminescence properties of $\text{Mn}^{2+}\text{:MgGa}_2\text{O}_4$ phosphor", *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 5, p. 53910.1-53910.5, 2005.
- [159] Singh, V.; Chakradhar, R. P. S.; Rao, J. L.; Kim, D-K. "Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped MgAl_2O_4 phosphors", *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 7, p. 2067-2074, 2007.
- [160] Song, Y-H; Zou, H-F; Gan, S-C; Deng, Y-F; Hong, G-Y; Meng, J. "Phase conversion and spectral properties of long lasting phosphor $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ ", *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 13, p. 4899-4904, 2007.

- [161] Hölsa, J.; Aitasalo, T.; Hietikko, A.; Hreniak, D.; Lastusaari, M.; Niitttykoski, J.; Streck, W. "Luminescence properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ", *J. Alloy Compd.*, vol. 451, n° 1-2, p. 229-231, 2008.
- [162] Morimo, R.; Matae, K. "Preparation of Zn_2SiO_4 :Mn Phosphors by Alkoxide Method", *Mat. Res. Bull.*, vol. 24, n° 2, p. 175-179, 1989.
- [163] Morell, A.; Khiati, N. El.; Green Phosphors for Large Plasma TV Screens", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 7, p. 2019-2022, 1993.
- [164] Cich, M.; Kim, K.; Choi, H.; Hwang, S. T. "Deposition of $(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$ for plasma display panels using charged liquid cluster beam", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 15, p. 2116-2118, 1998.
- [165] Selomulya, R.; Ski, S. Pita, K., Kam, C. H. "Luminescence properties of Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} thin-films by a sol-gel process", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 2, p. 136-141, 2003.
- [166] Karazhanov, S. Zh; Ravindran, P.; Vajeeston, P.; Ulyashin, A.; Fjellvag, H.; Svensson, B. G. "Electronic structure and optical properties of ZnSiO_3 and Zn_2SiO_4 ", *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 12, p. 1-14, 2009.
- [167] Sosman, I. P.; Costa, G. K. B.; Pedro, S. S.; Carvalho, I.C. S. "Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of MgGa_2O_4 : Mn^{2+} ", *Opt. Mater.*, vol. 31, n° 11, p. 1620-1627, 2009.
- [168] Trees, R. E. "Configuration Interaction in Mn II", *Phys. Rev.*, vol. 83, n° 4, p. 756-760, 1951.
- [169] Mehra, A. K. "Trees Correction Matrices for d^5 Configuration in Cubic Symmetry", *J. Chem. Phys.*, vol. 48, n° 10, p. 4384-4386, 1968.
- [170] Wolfram, "3x3 Determinant Calculator". [Online]. Available: <http://www.wolframalpha.com/widgets/view.jsp?id=7fcb0a2c0f0f41d9f4454ac2d8ed7ad6>. [Acessado em 08-mai-2016].
- [171] Wolfram, "Solve Cubic Equation $ax^3+bx^2+cx+d=0$ ". [Online]. Available: <http://www.wolframalpha.com/widgets/view.jsp?id=3f4366aeb9c157cf9a30c90693eafc55>. [Acessado em 08-mai-2016].
- [172] Kripal, R.; Govind, H.; Gupta, S. K.; Arora, M. "EPR and optical absorption study of Mn^{2+} -doped zinc ammonium phosphate hexahydrate single crystals", *Physica B*, vol., 392, n° 1-2, p. 92-98, 2007.

-
- [173] Kripal, R.; Maurya, M. "Characterization of Mn^{2+} doped tetramethylammoniumtetrachlorozincate single crystal using EPR and optical absorption", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 108, n° 2-3, p. 257-262, 2008.
- [174] Curie, D.; Barthou, C.; Canny, B. "Covalent bonding of Mn^{2+} ions in octahedral and tetrahedral coordination", *J. Chem. Phys.*, vol. 61, n° 8, p. 3048-3062, 1974.
- [175] Costa, G. K. B. *Espectroscopia de Fotoluminescência e Excitação de amostras $MgGa_2O_4$ dopadas com Mn^{2+}* . 20-ago-2009, 76p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
- [176] Su, F.; Ma, B.; Ding, K.; Li, G.; Whang, S.; Chen, W.; Joly, A. G.; McCready, D. E. "Luminescence temperature and pressure studies of Zn_2SiO_4 phosphors doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions", *J. Lumin.*, vol. 116, n° 1-2, p. 117-128, 2006.
- [177] Simon, P. "Single-Step Kinetics Approximation Employing Non-Arrhenius Temperature Functions", *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 79, n° 3, p. 703-708, 2005.
- [178] Flynn, J. H. "The 'Temperature Integral' – Its Use and Abuse", *Thermochim. Acta*, vol. 300, n° 1-2, p. 83-92, 1997.
- [179] Chen, H.; Liu, N. "Application of Non-Arrhenius Equations in Interpreting Calcium Carbonate Decomposition Kinetics: Revisited", *J. Am. Cer. Soc.*, vol. 93, n° 2, p. 548-553, 2010.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Mogi das Cruzes – SP

Nascido em 15 de junho de 1980

Brasileiro

CONTATO

E-mail: jones.quimica@gmail.com

FORMAÇÃO

E. E. Dr. Washington Luís, Mogi das Cruzes-SP, 1986-1999.

Ensinos: Primário, Fundamental, Médio e Técnico em Química.

Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), Mogi das Cruzes-SP, 2004-2007.

Graduação: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2008-2010.

Mestrado em Ciências (Área de Concentração: Química Inorgânica)

Orientador: Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011-2016

Doutorado em Química

Orientador: Prof. Dr. Flavio Maron Vichi

EXPERIÊNCIAS

- Iniciação Científica na área de Físico-química, Universidade de Mogi das Cruzes (UMC), 2006-2007. Orientador: Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues.
- Monitor da Disciplina de Físico-Química III na UMC, 6 meses, 2006.
- Monitor da Disciplina de Fundamentos de Química – Transformações, Universidade de São Paulo (USP), 6 meses, 2009.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq/CAPES, abril de 2008 a abril de 2010.

Bolsista de Doutorado, CNPq, abril de 2013 a outubro de 2016.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

- J. L. Soares; F. M. Vichi; A Cinética das Reações em Estado Sólido. In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. Livro de Resumos, **2016**.
- J. L. Soares, F. M. Vichi; Síntese do Zn_2SiO_4 dopado com Mn(II) pelo Método da Precipitação. In: 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, **2015**.
- F. M. Vichi, E. T. Neto, J. L. Soares; Obtenção do Zn_2SiO_4 pelo Método da Precipitação. In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, **2013**.
- L. P. Santana, E. S. Almeida, J. L. Soares, F. M. Vichi; Low Temperature Synthesis of CdSiO_3 Nanostructures, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22(10), **2011**, 2013-2017.
- F. M. Vichi, J. L. Soares; New Low-Temperature Routes For The Preparation of Strontium Orthosilicate Using High Surface Area Mesostructures Silica. In: CIMTEC 2010 - 12th International Ceramics Congress, 6-11 de junho de **2010**, Montecatini Terme, Itália.
- F. M. Vichi, J. L. Soares; Nanofibras de Sr_2SiO_4 Obtidos Pelo Método do Sal Fundido. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2010**, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2010.
- F. M. Vichi, L. P. Santana, J. L. Soares; Síntese e Caracterização de CdSiO_3 com Baixo Consumo de Energia pelo Método do Sal Fundido. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, **2010**.